



Synthèse d'agglomérats multi-échelles de sulfure de zinc par précipitation homogène

Mohamed Kamal Mekki Berrada

► To cite this version:

Mohamed Kamal Mekki Berrada. Synthèse d'agglomérats multi-échelles de sulfure de zinc par précipitation homogène. Sciences de l'ingénieur [physics]. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2007. Français. NNT : . tel-00340827

HAL Id: tel-00340827

<https://theses.hal.science/tel-00340827>

Submitted on 22 Nov 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N°d'ordre :

THESE

présentée par

Mohamed Kamal MEKKI BERRADA

Pour obtenir le grade de Docteur

de l'**Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne**

Spécialité : Génie des Procédés

SYNTHESE D'AGGLOMERATS MULTI-ECHELLES DE SULFURE DE ZINC PAR PRECIPITATION HOMOGENE

Soutenue à Saint-Etienne, le 20 juillet 2007 devant le jury composé de :

Président	:	Jean-Charles Pinoli	Professeur	ENSM de St-Etienne
Rapporteurs	:	Fabienne Espitalier	Maître-Assistant	ENSM d'Albi
		Gilles Févotte	Professeur	ESCPE de Lyon
Examineurs	:	<u>Frédéric Gruy</u>	Maître de recherche	ENSM de St-Etienne
		<u>Michel Cournil</u>	Professeur	ENSM de St-Etienne
		Jean-François Hoche pied	Chargé de recherche	ENSM de Paris
		Loïc Rouleau	Ingénieur de Recherche	IFP de Solaize

● **Spécialités doctorales :**

SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX
MECANIQUE ET INGENIERIE
GENIE DES PROCEDES
SCIENCES DE LA TERRE
SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
MATHEMATIQUES APPLIQUEES
INFORMATIQUE
IMAGE, VISION, SIGNAL
GENIE INDUSTRIEL
MICROELECTRONIQUE

Responsables :

J. DRIVER Directeur de recherche – Centre SMS
A. VAUTRIN Professeur – Centre SMS
G. THOMAS Professeur – Centre SPIN
B. GUY Maître de recherche
J. BOURGOIS Professeur – Centre SITE
E. TOUBOUL Ingénieur
O. BOISSIER Professeur – Centre G2I
JC. PINOLI Professeur – Centre CIS
P. BURLAT Professeur – Centre G2I
Ph. COLLOT Professeur – Centre CMP

● **Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat** (titulaires d'un doctorat d'Etat ou d'une HDR)

BATTON-HUBERT	Mireille	MA	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BENABEN	Patrick	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
BERNACHE-ASSOLANT	Didier	PR 1	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaid	MR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 2	Informatique	G2I
BOUDAREL	Marie-Reine	MA	Sciences de l'inform. & com.	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Christian	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	ICM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 2	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
DESRAYAUD	Christophe	MA	Mécanique & Ingénierie	SMS
DELAFOSSÉ	David	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Informatique	G2I
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	CIS
DRIVER	Julian	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
FORTUNIER	Roland	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
FRACZKIEWICZ	Anna	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	CR	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GOEURIOT	Patrice	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUILHOT	Bernard	DR	Génie des Procédés	CIS
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
KLÖCKER	Helmut	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LE COZE	Jean	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
LONDICHE	Henry	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
MOLIMARD	Jérôme	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	MA1	Génie des Procédés	SPIN
PIOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 1	Image, Vision, Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	CR	Sciences de la Terre	SITE
THOMAS	Gérard	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
VALDIVIESO	Françoise	CR	Génie des Procédés	SPIN
VALDIVIESO	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VAUTRIN	Alain	PR 1	Mécanique & Ingénierie	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	CR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

Glossaire :

PR 1 Professeur 1^{ère} catégorie
PR 2 Professeur 2^{ème} catégorie
MA(MDC)Maître assistant
DR 1 Directeur de recherche
Ing. Ingénieur
MR(DR2)Maître de recherche
CR Chargé de recherche
EC Enseignant-chercheur
ICM Ingénieur en chef des mines

Centres :

SMS Sciences des Matériaux et des Structures
SPIN Sciences des Processus Industriels et Naturels
SITE Sciences Information et Technologies pour l'Environnement
G2I Génie Industriel et Informatique
CMP Centre de Microélectronique de Provence
CIS Centre Ingénierie et Santé

Remerciements

Je souhaite en premier lieu remercier Messieurs Michel COURNIL et Gérard THOMAS de m'avoir accueilli au sein du centre « **Sciences des Processus Industriels et Naturels** », groupe Cristallisation Industrielle de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Je tiens à remercier vivement et chaleureusement le Professeur Frédéric GRUY et le Professeur Michel COURNIL, mes directeurs de thèse, pour avoir encadré ce travail et m'avoir initié aux arcanes de l'agglomération. Ils ont su guider ces travaux de recherches en me laissant l'autonomie dont j'avais besoin. Les compétences, le dévouement et l'amitié qu'ils m'ont témoigné durant ces cinq dernières années font que je garderais un très bon souvenir de mon passage dans cet établissement. Je remercie aussi tous les membres du jury pour m'avoir fait l'honneur de lire et corriger ce manuscrit.

Je tiens à remercier le personnel technique pour le savoir-faire qu'il m'a apporté et leur investissement : Phillipe Breuil pour son assistance informatique, Fabien Chauvy pour son aide en programmation LabVIEW, Alain Lallemand et Richard Drogo pour leur aide dans le domaine de la mécanique, Olivier Valfort, Marie-Claude Bartholin, Paul Jouffrey pour leur aide respectivement en diffractométrie RX, en granulométrie Laser et en MEB. Merci à tout le personnel du centre SPIN qui a participé de près ou de loin à cette thèse.

J'adresse également toute mon amitié à toutes les personnes qui ont su me soutenir et m'encourager pour arriver jusqu'au bout de cette thèse ainsi que pour leur bonne humeur, en particulier : Luc (c'est très sympa de partager le même bureau), Olivier, Abdellah, Assan, Wilfried, Nicolas, Duc, Adil, Heykel, Farhat . . .

Le meilleur pour la fin : je remercie ma famille et surtout mes parents Mohamed Aziz (décédé l'année dernière) et Fatima qui m'ont soutenu durant toute cette période difficile et pleine d'expériences. Merci à ma femme Meriem pour ton amour, ton soutien, ta confiance et ta patience. Que tu trouves ici l'expression de mes sincères reconnaissances.

Nomenclature

Caractères latins

Symbole	Désignation	Unité
A	surface du germe	m^2
A_{cell}	surface de la plaque de la cellule	m^2
$A_{hét}$	coefficient cinétique de germination primaire hétérogène	$\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$
A_{hom}	coefficient cinétique de germination primaire homogène	$\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$
$a_{éq}$	activité de l'espèce dans la solution saturée	—
a_i	activité de l'espèce i en solution	—
$B_{hét}$	excès de l'énergie libre de germination primaire hétéro- gène	$\text{J}.\text{mol}^{-1}$
B_{hkl}	largeur à mi hauteur du pic de diffraction (hkl)	rad
B_{hom}	excès de l'énergie libre de germination primaire homo- gène	$\text{J}.\text{mol}^{-1}$
c	concentration en soluté	$\text{mol}.\text{L}^{-1}$
C^*	solubilité	$\text{mol}.\text{L}^{-1}$
C_{cs}	concentration à l'interface cristal solution	$\text{mol}.\text{L}^{-1}$
C_{ext}	section efficace d'extinction	m^2
C_{geom}	section transversale de la particule	m^2
C_i	molarité du corps i	$\text{mol}.\text{L}^{-1}$
D	diffusivité	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
D_a	diamètre de l'agitateur	m
d_p	diamètre d'une particule	m
d_1	diamètre des cristallites « échelle 1 »	nm

Suite sur la page suivante ...

Symbole	Désignation	Unité
d_2	diamètre des fibres « échelle 2 »	nm
d_3	diamètre des sphères « échelle 3 »	μm
d_4	diamètre des agglomérats « échelle 4 »	μm
$d_{50}, D[v, 50]$	taille médiane	μm
e_i	erreur relative de l'échelle concernée	%
E	énergie d'activation	J.mol ⁻¹
$E_{membrane}$	potentiel de l'électrode de verre	V
$E_{réf}$	potentiel de l'électrode de référence	V
E^0	potentiel standard de l'électrode	V
f_θ	facteur dépendant de l'angle de mouillage	—
$f(d_p)$	densité de taille des particules	—
F	constante de Faraday (96485)	C
g	accélération de la pesanteur (9,8)	m.s ⁻²
G	conductance	S
G	vitesse de croissance linéaire	m.s ⁻¹
h	exposant caractéristique de la germination secondaire	—
i	exposant caractéristique de la germination concernée	—
I	force ionique de la solution	mol.L ⁻¹
I	intensité du faisceau transmis	mA
I_0	intensité du faisceau incident	mA
j	exposant caractéristique de la germination secondaire	—
J_1	fréquence de germination primaire homogène	m ⁻³ .s ⁻¹
J_2	fréquence de germination primaire hétérogène	m ⁻³ .s ⁻¹
J_3	fréquence de germination secondaire	m ⁻³ .s ⁻¹
$J_{globale}$	fréquence de germination globale	m ⁻³ .s ⁻¹
J_r, J_R	densité de flux d'une particule de rayon r ou R	mol.m ⁻² .s ⁻¹
k	coefficient d'absorption de Beer-Lambert	m ²
k	coefficient directeur de l'équation de Nernst (2,3RT/F)	J.mol ⁻¹ .C ⁻¹
k	constante cinétique de la réaction	L.mol ⁻¹ .min ⁻¹
K	facteur de forme	—

Suite sur la page suivante ...

Symbole	Désignation	Unité
K_a	constante d'acidité ou d'équilibre	mol.L ⁻¹
k_B	constante de Boltzman (1,38.10 ⁻²³)	J/K/molécule
k_c	constante cinétique de croissance cristalline	m ⁴ .s ⁻¹ .mol ⁻¹
k_{cell}	constante de la cellule	m
K_e	constante d'équilibre	mol.L ⁻¹
k_J	constante cinétique de germination concernée	m ⁻³ .s ⁻¹
K_H	constante de Henry (4,10 ⁻⁷)	mol.L ⁻¹ .Pa ⁻¹
K_{sp}	produit de solubilité	mol ² .L ⁻²
L	taille caractéristique du cristal	m
L_{cell}	longueur entre les plaques de la cellule	m
L_{hkl}	dimension moyenne des cristallites dans les plans (hkl)	Å°
L_{opt}	longueur du chemin optique traversée par la lumière	m
M_c	masse totale de cristaux par unité de volume de suspension	kg.m ⁻³
N	concentration en particule	m ⁻³
N	nombre d'ions ou molécules contenues dans le germe	—
N	vitesse d'agitation	trs.s ⁻¹
n	indice de réfraction	—
N_i	concentration des espèces i qui entrent en collision	m ⁻³
N_p	nombre de particules par unité de volume	m ⁻³
N_p	nombre de puissance de l'agitateur	—
N_0	concentration initiale de particules	m ⁻³
P	puissance dissipée par l'agitateur	W.kg ⁻¹
P_i	pression de l'espèce i dans la phase gaz	Pa
Q_{ext}	coefficient d'efficacité d'extinction	—
r	rayon du germe	m
r_{ia}	distance interatomique	m
r_N	vitesse de germination	m ⁻³ .s ⁻¹
R	constante des gaz parfaits (8,314)	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
Re	nombre de Reynolds	—

Suite sur la page suivante ...

Symbole	Désignation	Unité
R_i	rayon d'une particule i	m
S	rapport de sursaturation	—
S	surface externe de la particule	m ²
S_r	sursaturation relative	—
t	temps	s
T	température absolue	K
u	vitesse de sédimentation	m.s ⁻¹
V	volume du cristalliseur	m ³
v_k	vitesse turbulente	m.s ⁻¹
V_m	volume moléculaire	m ³
V_{susp}	volume de la suspension	m ³
\vec{v}	vitesse moyenne du soluté	m.s ⁻¹
\dot{V}_i	débit volumique l'espèce i dans la phase gaz	m ³ .s ⁻¹
z_i	nombre de charges portées par l'ion i	—

Caractères grecs

Symbole	Désignation	Unité
α	paramètre de taille	—
Δa	sursaturation absolue	mol.L ⁻¹
ΔE	force électromotrice de l'électrode	V
ΔG	variation d'énergie libre de transformation de phase	J.mol ⁻¹
$\Delta G_{hét}$	énergie libre de germination primaire hétérogène	J.mol ⁻¹
ΔG_{hom}	énergie libre de germination primaire homogène	J.mol ⁻¹
ΔG_s	énergie libre de formation d'une interface liquide-solide	J.mol ⁻¹
ΔG_v	énergie libre de formation d'un germe	J.mol ⁻¹
ΔH_d	enthalpie de dissolution	J.mol ⁻¹
$\Delta \mu$	force motrice de la précipitation	J.mol ⁻¹
ϵ	puissance d'agitation	W.kg ⁻¹

Suite sur la page suivante ...

Symbole	Désignation	Unité
$\bar{\epsilon}$	puissance moyenne dissipée	W.kg ⁻¹
η	viscosité dynamique du fluide	kg.m ⁻¹ .s ⁻¹
γ	énergie interfaciale cristal-solution	J.m ⁻²
γ_i	coefficient d'activité de l'espèce i en solution	—
$\dot{\gamma}$	vitesse de cisaillement	s ⁻¹
λ	longueur d'onde mesurée dans l'eau	nm
λ	conductivité molaire ionique	S.m ² .mol ⁻¹
λ_B	échelle de taille de Batchelor	m
λ_k	taille du tourbillon (échelle de taille de Kolmogorov)	m
λ_0	longueur d'onde de la radiation	Å°
λ_0	longueur d'onde de la lumière incidente	nm
λ_0	longueur d'onde dans le vide	nm
Λ	conductivité molaire de la solution	S.m ² .mol ⁻¹
Λ^0	conductivité équivalente limite	S.m ² .mol ⁻¹
μ	viscosité dynamique	Pa.s
μ^0	potentiel chimique à l'état standard en solution	J.mol ⁻¹
$\mu_{\text{saturée}}$	potentiel chimique de la solution à l'état saturé	J.mol ⁻¹
$\mu_{\text{sursaturée}}$	potentiel chimique de la solution à l'état sursaturé	J.mol ⁻¹
ν	viscosité cinématique	m ² .s ⁻¹
Ω	volume unitaire de particules dans un cristal	m ³
ϕ	fraction volumique des cristaux	—
ρ_0	masse volumique de l'eau	kg.m ⁻³
ρ_f	masse volumique du fluide	kg.m ⁻³
ρ_s	masse volumique du solide	kg.m ⁻³
σ	conductivité molaire de la solution	S.cm ⁻¹
τ	turbidité	cm ⁻¹
τ_B	temps caractéristique de l'agglomération Brownienne	s
τ_C	temps caractéristique de l'agglomération sous cisaillement	s
θ	angle de mouillage	rad

Suite sur la page suivante ...

Symbole	Désignation	Unité
θ	coefficient de correction de température	%/°C
θ_B	angle de Bragg	degré

Liste des abréviations

Abréviation	Définition
<i>A</i>	acide acétique
<i>AA</i>	acide acétamide
<i>DLS</i>	dynamic light scattering
<i>M</i>	unité de la concentration (mol.L ⁻¹)
<i>MEB</i>	microscope électronique à balayage
<i>R1</i>	réacteur principal n° 1
<i>R2</i>	réacteur auxiliaire n° 2
<i>RX</i>	rayons X
<i>S_T</i>	concentration en soufre total dans la solution (mol.L ⁻¹)
<i>TA</i>	acide thioacétique
<i>TAA</i>	thioacétamide
<i>Td</i>	taux d'écart (%)

Table des matières

Introduction	1
I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	3
1 Aperçu théorique des phénomènes intervenant en précipitation	4
1.1 Notions générales	5
1.1.1 Solubilité	5
1.1.2 Saturation et sursaturation	5
1.2 Germination	6
1.2.1 Germination primaire	7
1.2.2 Germination secondaire	10
1.3 Croissance	11
1.4 Evolution ultérieure des suspensions	12
1.4.1 Phénomène d'agglomération	12
1.4.2 Brisure	13
1.4.3 Mûrissement d'Ostwald	13
2 Précipitation du Sulfure de Zinc	14
2.1 Propriétés physiques de ZnS	14
2.2 Synthèse homogène	18
2.2.1 Définitions	18
2.2.2 Exemples de synthèse homogène	19
2.3 Aperçu historique	20
2.4 Décomposition thermique de la thioacétamide	20
2.5 Précipitation homogène du sulfure de zinc	23
2.6 Agglomération multi-échelle de ZnS	25
2.7 Influence des paramètres opératoires sur la précipitation de ZnS	27
2.7.1 Effet de l'agitation	28

2.7.2	Effet du pH	28
2.7.3	Effet de la concentration	28
2.7.4	Effet de la température	29
2.7.5	Effet de la viscosité	29
2.7.6	Effet des contre ions	30
2.7.7	Tableau récapitulatif des effets des paramètres sur la formation de ZnS	31
2.8	Modèle mathématique appliqué à la précipitation homogène du sulfure de cadmium	32
2.9	Conclusion	34

II MONTAGE ET METHODES EXPERIMENTALES 35

1	Caractérisation des produits utilisés	37
1.1	Phases liquides	37
1.2	Phases solides	38
2	Description générale du montage expérimental	39
2.1	Schéma général du montage	39
2.2	Les réacteurs	41
2.3	Le système d'agitation	42
2.4	Différents paramètres physico-chimiques mesurés in-situ et en continu au cours de la précipitation	43
2.4.1	Mesure de la température	43
2.4.2	Mesure du pH	43
2.4.3	Mesure de la conductivité	46
2.4.4	Mesure de la concentration en ions sulfure	47
2.4.5	Mesure de turbidité	47
2.5	Acquisition et traitement de données	52
2.5.1	Description de l'acquisition	54
2.5.2	Description du logiciel	54
2.6	Protocole expérimental	54
3	Autres méthodes d'analyses	58
3.1	Diffraction des Rayons X	59
3.2	Granulométrie Laser	60
3.3	Microscopie Electronique à Balayage	61

III	RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION	63
1	Etude paramétrique sur le produit final précipité	64
1.1	Essai préliminaire	65
1.2	Plan d'expériences	66
1.3	Etude paramétrique	68
1.3.1	Influence de la vitesse d'agitation	70
1.3.2	Influence du pH	77
1.3.3	Influence de la concentration	79
1.3.4	Influence de la température	81
1.3.5	Comparaison des effets des paramètres de contrôle sur le diamètre de cristallites et agglomérats	83
1.4	Discussion et conclusion	83
2	Comportement dynamique de la précipitation homogène de ZnS	
	– Evolution des concentrations et de la sursaturation	87
2.1	Expériences préliminaires (réacteur R1)	88
2.1.1	HNO ₃ seul	88
2.1.2	H ₂ SO ₄ seul	93
2.1.3	ZnSO ₄ +HNO ₃	95
2.2	Décomposition de TAA seul (TAA+HNO ₃)	98
2.2.1	Présentation du système réactionnel	98
2.2.2	Présentation brute des résultats expérimentaux	100
2.2.3	Estimation des conductivités équivalentes	102
2.2.4	Calcul du Soufre total dans le réacteur R2	103
2.2.5	Calcul de la concentration en soufre total et en ion ammonium dans le réacteur R1	107
2.2.6	Conclusion	114
2.3	Précipitation de ZnS (TAA+HNO ₃ +ZnSO ₄)	114
2.3.1	Présentation du système réactionnel	114
2.3.2	Expériences préliminaires	115
2.3.3	Evolution de la conductivité et du pH dans le réacteur R1	116
2.3.4	Calcul du soufre total dans le réacteur R2 à partir de la conductivité et de l'électrode spécifique : comparaison	120
2.3.5	Calcul du H ₂ S formé dans le réacteur R1	121
2.3.6	Calcul du ZnS formé dans R1 par différence entre H ₂ S formé avec et sans ZnSO ₄	122

2.3.7	Comparaison à la quantité de ZnS mesurée par prélèvement	123
2.3.8	Evolution de la sursaturation	124
2.4	Conclusion	126
3	Evolution morphologique lors de la précipitation homogène de ZnS	127
3.1	Données microscopiques sur l'évolution morphologique	127
3.2	Scénarii sur l'évolution de la morphologie par MEB	132
3.3	Cinétique de croissance	134
3.4	Evolution des distributions granulométriques	136
3.5	Evolution de la turbidité	138
3.5.1	Turbidité en fonction du temps	138
3.5.2	Spectres turbidimétriques en fin de précipitation	143
3.6	Interprétation générale des résultats expérimentaux	144
3.6.1	Sursaturation et fraction volumique en solide	145
3.6.2	Fraction volumique en solide et diamètre de la troisième échelle	145
3.6.3	Turbidité et diffraction laser	146
3.6.4	Mécanisme de la précipitation homogène du sulfure de zinc	148
	Conclusion et perspectives	149
IV	Annexes	153
A	Calcul du coefficient d'activité	154
B	Plan d'expérience par la méthode de Taguchi	
	– Equilibre $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$	156
C	Acquisition de données	158
D	Relation de Onsager	160
E	Etalonnage de l'électrode spécifique	161
F	Constantes cinétiques de la décomposition de la TAA	162
G	Tableau récapitulatif des produits utilisés	163

Résumé

Le Sulfure de **Z**inc obtenu par précipitation homogène présente une grande importance dans l'industrie des matériaux à propriétés optiques et électroniques, laquelle souhaiterait maîtriser son procédé de fabrication. Le sulfure de zinc correspondant, qui est sous forme agglomérée, a été choisi pour sa morphologie structurée : chaque agglomérat présente quatre échelles quant à la taille des particules le constituant. Il est préparé via la décomposition thermique de la thioacétamide dans une solution acide contenant le sulfate de zinc.

La précipitation est effectuée dans un réacteur fermé et parfaitement agité. Le but de cette étude est de présenter une méthodologie originale pour suivre en continu les concentrations en ions et les caractéristiques du solide formé : la production et la disparition des ions sulfure libérés par la thioacetamide, la consommation des ions zinc, l'évolution de la sursaturation relative au produit précipité ZnS et les caractéristiques morphologiques des particules de ZnS . Les capteurs utilisés sont des électrodes spécifiques, des cellules conductimétriques et une sonde turbidimétrique. D'autres méthodes d'analyses, telles que la microscopie électronique, la granulométrie et la diffraction des RX, complètent cette étude expérimentale.

La morphologie des grains de sulfure de zinc dépend des conditions opératoires : vitesse d'agitation, concentrations initiales en réactifs, pH et température. Le pH est le paramètre qui conduit à la plus grande variabilité morphologique. Nous présentons donc les résultats expérimentaux et l'interprétation correspondante issus de la précipitation de ZnS réalisée à différents pH.

Mots clés : précipitation homogène, sulfure de zinc, agglomération, multi-échelle.

Abstract

Zinc Sulfide obtained by homogeneous precipitation presents a great importance in the industry of materials with specific optical and electrical properties, which would control its manufacturing process. This product, which is in an agglomerated form, was selected for its structured morphology : each agglomerate presents four scales as for the size of the particles. It is prepared via the thermal decomposition of thioacetamide in an acidic solution containing zinc sulphate.

Precipitation is carried out in a stirred batch reactor. The main of this study is to present an original methodology to follow in situ and continuously the concentrations in ions and the characteristics of the formed solid : production and disappearance of the ions sulfide released by the thioacetamide, consumption of the ions zinc, change in supersaturation and morphological characteristics of the ZnS particles. The corresponding sensors are ion-selective sulfide electrode, pH electrode, conductimetric cells and a turbidimetric probe. Other methods of analysis are used too in this experimental study, such as scanning electronic microscopy, X-ray diffractometry and particle sizing by light scattering.

The morphology of zinc sulfide particles depends on the operating conditions : stirring rate, initial concentrations in reagents, pH and temperature. The pH is the parameter which leads to the greatest morphological variability. We present the experimental results and interpretation resulting from the homogeneous precipitation of ZnS performed at different pH.

Keywords : homogeneous precipitation, zinc sulfide, agglomeration, multi-scale.

Introduction générale

A l'issue d'une précipitation, le produit final se présente souvent sous forme d'agrégats ou agglomérats de particules, constituées elles-même de cristaux plus petits. On parle alors d'agglomérats multi-échelles. Cette morphologie particulière est d'un grand intérêt pour l'industrie, qui souhaiterait maîtriser le procédé correspondant. Généralement, trois fonctions sont sollicitées selon l'échelle considérée, une fonction :

- essentiellement mécanique : $> 20 \mu m$ pour la filtration, le transport et le stockage ...
- de transfert aisé de réactifs (adsorbants, solution ionique) dans le milieu poreux : $\approx \mu m$.
- de réactivité : $\approx nm$ pour la réaction et/ou la catalyse.

Actuellement, l'origine même de cette structure multi-échelle, sa dépendance en taille et en morphologie à l'égard des paramètres expérimentaux de la précipitation n'est ni comprise, ni maîtrisée. Le présent travail consiste en une étude expérimentale systématique de la précipitation d'agglomérats multi-échelles dans un système réputé modèle. L'objectif est de comprendre les mécanismes de formation de ces agglomérats multiples afin de pouvoir maîtriser leur synthèse et leur conférer les propriétés d'usage désirées.

Pour illustrer ce comportement, nous avons choisi le **Sulfure de Zinc**, lequel présente quatre échelles quant à la taille des particules dans chaque agglomérat. Ce composé est de grande importance dans l'industrie des matériaux à propriétés optiques et électroniques.

Le **Sulfure de Zinc** sera produit par précipitation homogène, par opposition à une précipitation classique ou hétérogène. On éliminera ainsi les problèmes dus au mélangeage, c-à-d ceux liés à une hétérogénéité du champ de sursaturation. Cette méthode de précipitation a l'avantage de conduire à des particules dont les différentes échelles sont bien identifiables.

Eshuis et Koning [Eshuis-1994] [Eshuis-99] ont montré que le mécanisme de précipitation homogène du **Sulfure de Zinc** se décompose en plusieurs étapes (germination-croissance et agglomérations successives). Les effets du pH, des contre-ions, de la viscosité et de la vitesse d'agitation sur la formation des particules ont été étudiés. Cependant, leur travail reste très qualitatif et n'est pas suffisamment clair pour expliquer en détail l'enchaînement de ces étapes.

Les questions, qui se posent, sont les suivantes :

- Pourquoi des échelles de taille aussi distinctes se forment-elles ?
- Pourquoi des systèmes particuliers très différents ont-ils des échelles de taille aussi voisines ?
- A quoi correspondent certaines échelles de taille (particulièrement celle comprise entre 1 et 6 μm) ?
- Cette organisation hiérarchique est-elle formée par l'enchaînement classique (germination-croissance et agglomérations successives) ou suite à l'évolution de particules comportant en elles, dès le début de la précipitation, les différentes échelles, c-à-d la texture finale ? Ceci peut être résumé par la question : une agglomération classique, par nature aléatoire dans un réacteur de précipitation, peut-elle conduire à des particules très ordonnées ou structurées ?

Nous tenterons dans ce manuscrit de répondre à ces questions ou, plus modestement, nous développerons une méthodologie et présenterons un ensemble de résultats expérimentaux permettant d'apporter des éclaircissements sur ce problème complexe.

Le manuscrit est découpé en trois parties. **La première** fera un rappel succinct de notions relatives à la précipitation, suivi par des informations sur la précipitation homogène du sulfure de zinc. **La partie deux** abordera les moyens et méthodes expérimentales utilisés pour étudier cette précipitation. **La dernière partie** détaillera les résultats expérimentaux : on présentera une étude paramétrique sur le produit final précipité, une interprétation quant au comportement dynamique de la précipitation homogène du **Sulfure de Zinc** et à l'évolution morphologique de ce dernier.

Première partie

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

La précipitation est largement utilisée au laboratoire, en particulier en chimie inorganique, et est à ce titre souvent décrite dans la littérature. Il s'agit également d'une opération industrielle de première importance mais de réalisation souvent délicate.

Elle présente des avantages très intéressants dans le cas de productions de poudres très fines, en particulier dans l'industrie des pigments de peinture, des produits pour applications photographiques et pharmaceutiques.

1

Aperçu théorique des phénomènes intervenant en précipitation

La cristallisation et la précipitation ont des aspects communs dès lors qu'il s'agit pour l'une comme pour l'autre de provoquer l'apparition d'un solide à partir d'une solution. S'il fallait les distinguer, on pourrait définir :

La cristallisation comme étant le résultat d'une variation des propriétés physiques d'une solution (température, concentration) résultant en la sursaturation du milieu. Alors que,

La précipitation pourrait être considérée comme le résultat d'une réaction chimique entre deux solutions réactives ou par relargage (addition de tiers corps), avec apparition d'un produit insoluble. Cette opération, généralement irréversible, est extrêmement rapide puisqu'elle a lieu à des fortes sursaturations.

Söhnel et Garside (1992) définissent la précipitation comme une cristallisation rapide, caractérisée par un écart élevé entre la solubilité et la concentration des réactifs mis en jeu [Shonel-1992].

1.1 Notions générales

1.1.1 Solubilité

La solubilité est utilisée pour désigner la quantité maximale de soluté qu'on peut dissoudre dans une quantité donnée de solvant pour une température et une pression donnée. Elle est en général une fonction croissante et très sensible de la température. Elle s'exprime en mole de soluté par unité de volume de solution ou en kg de soluté par kg de solution par exemple.

1.1.2 Saturation et sursaturation

La saturation Une solution est saturée en soluté à température et pression données lorsque sa concentration atteint la valeur maximale C^* de « solubilité ». La concentration C^* est liée à la température par l'équation 1.1, où ΔH_d représente l'enthalpie de dissolution.

$$\frac{d \ln C^*}{dT} = \frac{\Delta H_d}{RT^2} \quad (1.1)$$

La sursaturation Est un état instable où la concentration du soluté est plus élevée que C^* dans les mêmes conditions de température et de pression ; cet écart induit la *force motrice* de la précipitation ou de la cristallisation. Elle gouverne les différents processus de germination et de croissance et conditionne la pureté, la morphologie et la taille des cristaux. La force motrice ($\Delta\mu_i$) de la précipitation est donnée par l'écart entre le potentiel chimique de la solution à l'état sursaturé ($\mu_{\text{sursaturée}}$), et celui de la solution à l'état saturé ($\mu_{\text{saturée}}$) :

$$\begin{aligned} \Delta\mu_i &= \mu_{\text{sursaturée}} - \mu_{\text{saturée}} = \Delta G \\ &= (\mu^0 + k_B T \ln a) - (\mu^0 + k_B T \ln a_{\text{éq}}) \\ &= k_B T \ln \left(\frac{a_i}{a_{\text{éq}}} \right) \end{aligned} \quad (1.2)$$

- a_i : activité de l'espèce en solution,
- $a_{\text{éq}}$: activité de l'espèce dans la solution saturée,
- T : température absolue,
- k_B : constante de Boltzman $1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K/molécule,
- μ^0 : potentiel chimique à l'état standard en solution.

Le passage de l'état sursaturé à l'état saturé a lieu spontanément tant que $\Delta G < 0$, et tend à un état d'équilibre lorsque $\Delta G = 0$. On distingue trois formules de définition de la sursaturation : la sursaturation absolue (éq. 1.3), la sursaturation relative (éq. 1.4) et le rapport de sursaturation (éq. 1.5). Pour un électrolyte de type $A_x B_y \rightleftharpoons x A_{aq}^\alpha + y B_{aq}^\beta$ on a :

$$\Delta a = \left(\frac{a_A^x a_B^y}{x^x y^y} \right)^{\frac{1}{x+y}} - \left(\frac{a_A^{*x} a_B^{*y}}{x^x y^y} \right)^{\frac{1}{x+y}} \quad (1.3)$$

$$S_r = \left(\frac{a_A^x a_B^y}{K_{sp}} \right)^{\frac{1}{x+y}} - 1 \quad (1.4)$$

$$S = 1 + S_r \quad (1.5)$$

Où $K_{sp} = a_A^{*x} \cdot a_B^{*y}$ désigne le produit de solubilité.

De nombreux ouvrages (livres ou thèses de doctorat) décrivent en détail les différents phénomènes intervenant lors d'une précipitation. Nous nous contenterons dans ce manuscrit de rappeler brièvement ceux-ci.

1.2 Germination

La germination ou la nucléation est l'étape par laquelle une phase solide apparaît sous forme de germes qui constituent les embryons des futurs cristaux. C'est l'étape la plus difficile à appréhender et à observer, mais elle est primordiale car elle détermine : le nombre de grains préparés, la taille, la faciès, la pureté, le polymorphisme, etc. La figure 1.1 montre qu'on peut classer les processus de germination en deux grandes catégories : germination primaire et germination secondaire.

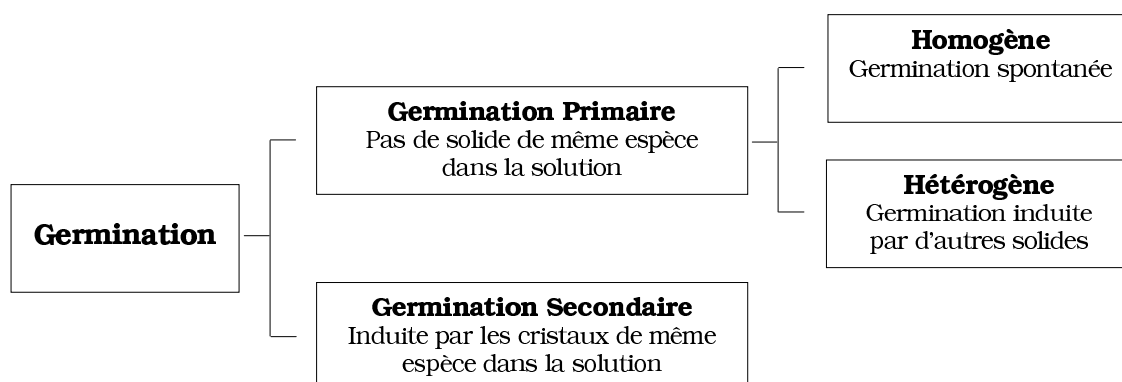


FIG. 1.1 – Concept de la germination.

Dans le cas de la germination primaire, les germes apparaissent dans un milieu libre de cristaux. Cette germination est homogène si les germes se forme dans le volume même de la solution. Elle est hétérogène si les germes apparaissent sur la surface d'une phase solide de nature physique ou chimique différente de celle du cristal.

Si la solution contient un grand nombre de cristaux introduits préalablement ou déjà formés, ceux-ci peuvent, par choc, libérer des micro-cristaux qui se mettent à grossir : on déclenche ainsi une nouvelle vague de germination dite secondaire.

1.2.1 Germination primaire

Elle correspond à la formation de cristaux très fins à partir d'une solution sursaturée ne contenant pas initialement de cristaux. On distingue deux types de germination primaire : homogène et hétérogène.

Germination primaire homogène Dans une solution sursaturée, il existe des molécules isolées et des embryons formés de plusieurs molécules. L'embryon atteint une taille suffisante pour être considéré comme un germe cristallin. La naissance des germes, implique à la fois la création d'un volume et d'une surface, ce qui met en jeu deux énergies antagonistes dont la résultante est l'énergie libre de germination ΔG . Si on suppose le germe parfaitement sphérique de rayon r , l'énergie libre s'écrit :

$$\Delta G = \underbrace{\overbrace{(4\pi r^2)}^A \gamma}_{\Delta G_s : \text{terme de surface positif}} - \underbrace{\overbrace{\left(\frac{4}{3} \frac{\pi r^3}{V_m}\right) k_B \ln S}^N}_{\Delta G_v : \text{terme de volume négative}} \quad (1.6)$$

- A : surface du germe,
- N : nombre d'ions ou molécules contenues dans le germe,
- V_m : volume moléculaire,
- γ : énergie interfaciale cristal-solution.

Cette énergie libre possède un maximum ΔG^* correspondant à un germe de taille critique r^* . A cette taille critique, le germe est en équilibre instable. Il croit ou se dissout selon qu'on lui ajoute ($r > r^*$) ou qu'on lui retire ($r < r^*$) une molécule (fig. 1.2).

Il convient donc de tenir compte de la cinétique de ce processus que l'on écrit généralement de la manière suivante (éq. 1.7) :

$$\begin{aligned} J_1 &= A_{hom} \exp \left(-\frac{\Delta G_{hom}^*}{k_B T} \right) \\ &= A_{hom} \exp \left(-\frac{B_{hom}}{(\ln S)^2} \right) \end{aligned} \quad (1.7)$$

- J_1 : fréquence de germination ou nombre de germes formés par unité de temps et de volume,
 A_{hom} : coefficient cinétique qui correspond à la vitesse maximale de germination,
 B_{hom} : constante qui englobe en une seule valeur l'influence de plusieurs grandeurs physico-chimiques et géométriques.

Remarque : Il est souvent difficile d'évaluer la tension interfaciale, le volume moléculaire et la forme géométrique des particules. Pour cette raison, on fait apparaître la constante B_{hom} dans l'expression de la vitesse de germination (éq. 1.7).

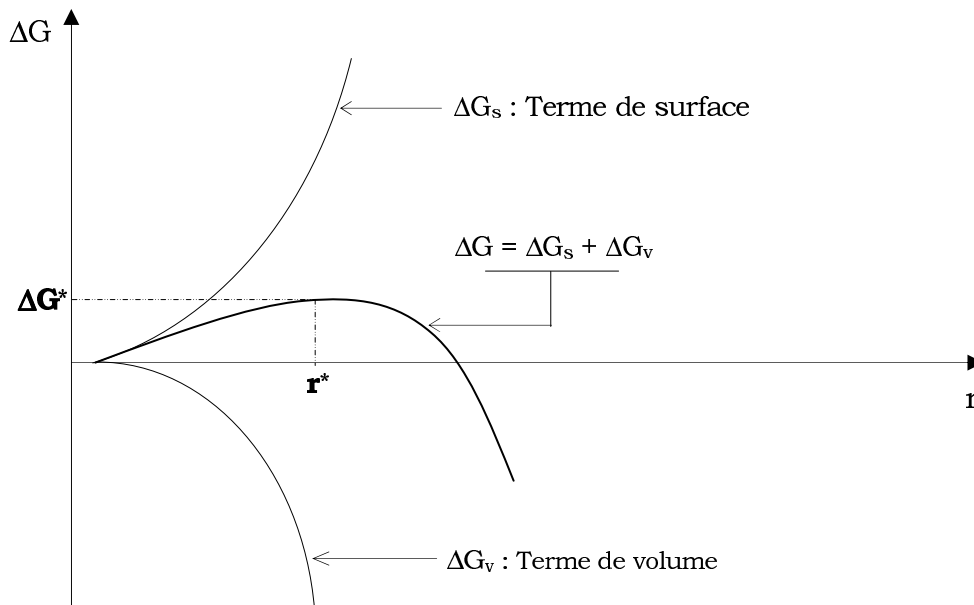


FIG. 1.2 – Énergie libre de germination homogène en fonction du rayon du germe.

Germination primaire hétérogène Le processus de germination primaire hétérogène est identique à celui de la germination primaire homogène, à la différence près que les germes naissent préférentiellement sur la surface d'un substrat : parois, agitateur, chicanes, impuretés ... plutôt que dans la solution mère homogène. Le mécanisme de la germination primaire hétérogène est contrôlée par l'angle de mouillage θ .

$$\Delta G_{hét} = f_{\theta} \cdot \Delta G_{hom} \quad 0 < f_{\theta} < 1 \quad (1.8)$$

f_{θ} est une fonction dépendante de l'angle de mouillage entre la particule étrangère et la solution (fig 1.3). Suivant la valeur de θ on distingue plusieurs cas :

- Si $\theta = 180^\circ$, la phase solide n'est pas mouillée par le liquide ($f_{\theta} = 1$),
- Si $\theta = 0^\circ$, c'est la mouillabilité totale ($f_{\theta} = 0$).

L'expression de $\Delta G_{hét}$ est donc plus compliquée, mais aboutit à un rayon r^* et une énergie libre ΔG^* plus conforme aux résultats expérimentaux.

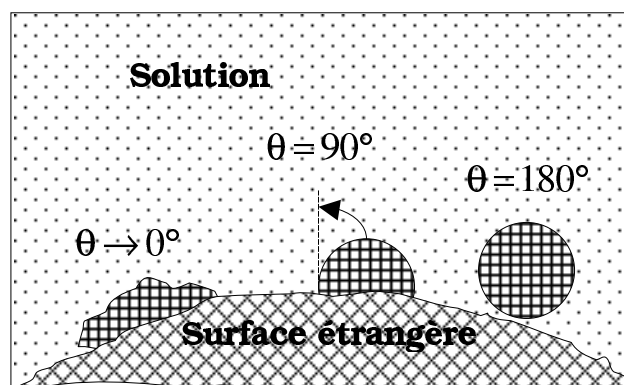


FIG. 1.3 – Angle de contact d'après [Mersmann-1988].

D'après Söhnel et Garside (1992), la théorie classique de germination homogène peut être étendue aussi à la germination hétérogène [Shonel-1992]. En effet, la vitesse de germination primaire hétérogène est exprimée par la même relation de la vitesse de germination homogène (éq. 1.7), mais les constantes A et B seront modifiées. On écrit :

$$J_2 = A_{hét} \exp \left(-\frac{B_{hét}}{(\ln S)^2} \right) \quad (1.9)$$

Les équations cinétiques 1.7 et 1.9 n'étant pas faciles à manipuler mathématiquement (par exemple, dans un bilan de population), il est souvent plus pratique de les écrire sous la forme d'une relation empirique de type :

$$J_2 = k_{J_2}(S - 1)^i \quad (1.10)$$

- k_{J_2} : constante cinétique de germination primaire (homogène ou hétérogène),
- i : exposant caractéristique de la germination concernée.
 - germination primaire hétérogène $3 \leq i \leq 6$
 - germination primaire homogène $6 \leq i \leq 100$

1.2.2 Germination secondaire

La germination secondaire se produit dans une solution de très faible sursaturation. En effet, ce sont les cristaux ensemencés ou déjà formés qui en génèrent de nouveaux. Les sources majeures de cette germination sont multiples, on distingue :

La germination secondaire apparente venant de la brisure des cristaux au cours de l'agitation ou des micro-cristaux présents dans les semences, et,

La germination secondaire vraie due au détachement d'excroissances dendritiques ou d'une certaine rugosité ou d'embrayons présents dans une couche adjacente à la surface par le cisaillement du liquide en mouvement. Ces fragments ne grandissent que si elles sont supérieures à la taille critique r^* .

La germination secondaire est un phénomène complexe et peu connu. Une théorie générale prédisant la vitesse de germination n'existe pas encore. Malgré cela, dans la pratique, Van Der Heijden et al. (1994) proposent une loi semi-empirique pour décrire la cinétique de germination secondaire [Heijden-1994].

$$J_3 = k_{J_3} \epsilon^h (S - 1)^i M_c^j \quad (1.11)$$

- J_3 : fréquence de germination secondaire ($\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$),
- k_{J_3} : constante cinétique dépendant de la température et la nature de l'agitation,
- ϵ : puissance d'agitation (W/kg), h va de 0 à 1,
- S : rapport de sursaturation, i varie entre 0,5 et 3,
- M_c : masse totale de cristaux par unité de volume de suspension (kg/m^3), j varie de 0,5 à 3.

Ces trois exposants (h , i et j) dépendent des matériaux cristallisés et des conditions hydrodynamiques [Klein].

La vitesse globale de naissance des cristaux sera donnée par, exprimée en nombre de particules par unité de temps par unité de volume ($\text{nb.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$) :

$$J_{\text{globale}} = J_1 + J_2 + J_3 \quad (1.12)$$

Une fois nés, ces cristaux vont grossir par un mécanisme de croissance.

1.3 Croissance

Un cristal est limité par un ensemble de faces qui constitue une forme. La morphologie du cristal est représentée par l'ensemble des formes qui apparaissent pour ce cristal ; la notion de forme extérieure du cristal est donnée par le faciès.

L'étude de la croissance des cristaux nécessite une analyse de tous les faciès de croissance, et d'en retirer une loi par faciès. Cette approche est très complexe d'autant que les faces ne croissent pas nécessairement à la même vitesse, et que les impuretés peuvent accélérer ou ralentir la croissance. Il est hors de question en génie des procédés d'utiliser une modélisation complète du processus, on se contente donc d'une loi phénoménologique simple dite loi de Mc CABE :

$$G = \frac{dL}{dt} = k_c (C_{cs} - C^*)^n \quad (1.13)$$

- k_c : constante de croissance qui suit une loi de type d'Arrhénus (indépendant du d_{cristal}),
- C_{cs} : concentration à l'interface cristal solution,
- n : exposant qui varie entre 1 et 3.

Un cristal va grossir par dépôt de matière (soluté : atomes, molécules, ions ...) contenue dans la solution, et ce tant que cette solution restera sursaturée. La taille moyenne des particules finales dépend donc du nombre de germes présents dans la solution et de la quantité de matière disponible au cours de la synthèse.

La croissance cristalline résulte donc la compétition entre deux phénomènes distincts : croissance par limitation diffusionnelle : diffusion externe du soluté dans la couche limite entourant le cristal, et croissance par intégration : incorporation du soluté dans le réseau cristallin du cristal en croissance. Chaque phénomène possède sa cinétique propre.

1.4 Evolution ultérieure des suspensions

L'agglomération, la brisure, l'attrition et le mûrissement d'Ostwald sont des mécanismes qui ne se produisent pas nécessairement en cours d'une cristallisation/précipitation, contrairement à la germination et la croissance qui sont souvent des phénomènes systématiques. Ils contribuent à modifier le faciès, la distribution en taille et en masse des cristaux.

1.4.1 Phénomène d'agglomération

Industriellement ce phénomène est très important, il est favorisé par les paramètres de la précipitation : la sursaturation, l'agitation, le nombre et la taille des cristaux . . . L'agglomération augmente systématiquement la taille moyenne des particules et diminue le nombre des cristaux fins.

Dans la figure 1.4, on distingue l'agrégation où les particules se rencontrent par collision et sont liées par les forces physiques, de l'agglomération qui associe de façon simultanée l'agrégation à la croissance cristalline qui joue ici un rôle de « consolidation ». Les agglomérats sont souvent plus fragiles que les cristaux et risquent de se rompre en fines particules pendant le stockage et le transport.

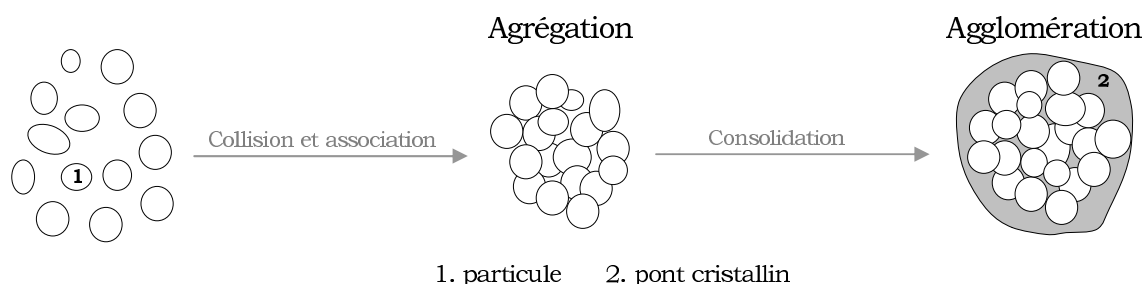


FIG. 1.4 – Différentes phases constituant le processus d'agglomération.

Les forces physiques sont de deux types :

- Force de van der Waals : interaction attractive liée essentiellement à la présence de dipôles induits dans les particules,
- Forces électrostatiques : interaction répulsive liée à l'existence des couches électrochimiques à la surface des particules (potentiel zéta),

Leur rôle est primordial quand les particules sont très proches l'une de l'autre.

Compte tenu de ces interactions, le pH du milieu (pour les suspensions aqueuses) joue un rôle important car, il modifie les charges superficielles des particules et la nature de la double couche électrique.

L'origine de la collision des particules dépend de leur taille. Elle est due au :

- mouvement brownien dû à l'action thermique du fluide sur les particules de taille inférieure à $1\ \mu m$.
- champ de cisaillement des suspensions dues aux conditions d'agitation (laminaire ou turbulent) pour les particules dont la taille est supérieure à $1\ \mu m$.

La collision ne sera efficace, c'est-à-dire conduira à un agrégat ou agglomérat, que si les forces attractives surmontent les forces répulsives et la résistance hydrodynamique.

Caractéristiques des agglomérats La forme des agglomérats dépend des paramètres physico-chimiques, hydrodynamiques et morphologiques. On distingue deux types d'agglomérats : les agglomérats compacts et les agglomérats ramifiés ou fractals.

1.4.2 Brisure

C'est un phénomène mécanique dû aux chocs contre les parois, l'agitateur ou par cisaillement du liquide. Ce sont surtout les agglomérats ou les cristaux de taille supérieure à $200\ \mu m$ qui sont sensibles à la brisure.

1.4.3 Mûrissement d'Ostwald

Quand des particules solides sont en suspension dans leur propre solution, les fines particules ont tendance à se dissoudre pour alimenter les plus grosses. En théorie ce processus devrait conduire à une distribution granulométrique monodisperse de grosses particules.

Ces dernières années, de gros efforts ont été consentis pour produire des particules sphériques uniformes de sulfure de zinc. Ce dernier est alors obtenu à partir d'une précipitation homogène par décomposition thermique de la thioacétamide en milieu acide.

Aucun mécanisme n'explique encore la formation des structures morphologiques de sulfure de zinc obtenues. Dans ce chapitre, nous présenterons une synthèse bibliographique sur la précipitation de celui-ci, et nous en dégagerons des informations dont nous aurons besoin pour ce travail.

2

Précipitation du Sulfure de Zinc

2.1 Propriétés physiques de ZnS

Utilisations Le sulfure de zinc (ZnS) présente une grande importance dans l'industrie des matériaux à propriétés électroniques ; il entre dans la fabrication de nombreux produits luminescents (fabrication des tubes cathodiques, des moniteurs de PC) et photovoltaïques (panneaux solaires). Le ZnS est aussi utilisé comme pigment en peinture à grand pouvoir couvrant, dans les caoutchoucs et pour la fabrication de tôles inoxydables [Pascal-1962].

Il est souvent utilisé comme semi-conducteur ; quand le ZnS précipité est constitué de nanoagrégats de distribution monodisperse (1,5 – 2,5 nm), sa conductibilité électrique est de meilleure qualité (sa bande passante est large) [Kumbhojkar-2000]. Généralement, selon les propriétés d'usage souhaitées, les particules de ZnS peuvent avoir un diamètre compris entre 1 et 10 μm [Bredol-1998].

A l'heure actuelle, les chercheurs s'investissent en particulier dans les propriétés phosphorescentes pour remplacer par le sulfure de zinc les matériaux radioactifs destinés à la fabrication des aiguilles.

Le sulfure de zinc a les caractéristiques physico-chimiques suivantes :

- La masse moléculaire est de 97,38 g/mol [Pascal-1962],
- La masse volumique se situe entre 3,9 et 4,2.10³ kg/m³ [Pascal-1962],
- Le volume molaire est de 4.10⁻³² m³ [Will-1985],
- La tension superficielle est de 1,672 J/m² [Celikkaya-1990b].

Etats allotropiques Le sulfure de zinc à l'état naturel se présente le plus souvent cristallisé dans le système cubique ; il est connu sous le nom de blende ou sphalérite. Le mot blende provient du mot allemand *blenden* (éblouir, tromper), alors que le mot de sphalérite vient du grec *sphaleros* (trompeur, incertain). On le trouve avec des couleurs très différentes, si bien que des mineurs très expérimentés peuvent se tromper [Morvan-1970]. On rencontre également une autre variété de sulfure de zinc, cristallisant dans le système hexagonal, que l'on appelle wurtzite ; cette forme est plus rare [Pascal-1962].

Remarque : La blende et la wurtzite sont stables respectivement à basse et à haute température. Le ZnS est moyennement dur, fragile et lourd.

Données cristallographiques Dans la blende et dans la wurtzite, chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes de soufre disposés aux sommets d'un tétraèdre (fig. 2.1a) ; de même chaque atome de soufre est entouré de quatre atomes de zinc (fig. 2.1b).

Dans la blende, les atomes de soufre constituent un entassement cubique de densité maximale, les atomes de zinc occupant une lacune tétraédrique sur deux ; quatre *ZnS* par maille.

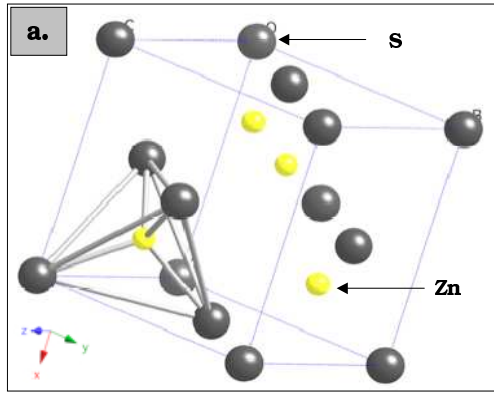
Dans la wurtzite, les atomes de soufre forment un empilement hexagonal compact ; deux *ZnS* par maille [Pascal-1962].

Les liaisons constituant ces structures sont en grande partie covalentes (fig. 2.1). Les distances interatomiques r_{ia} dans un réseau cubique et hexagonal sont respectivement données par les équations 2.1 et 2.2 [Frere-2004].

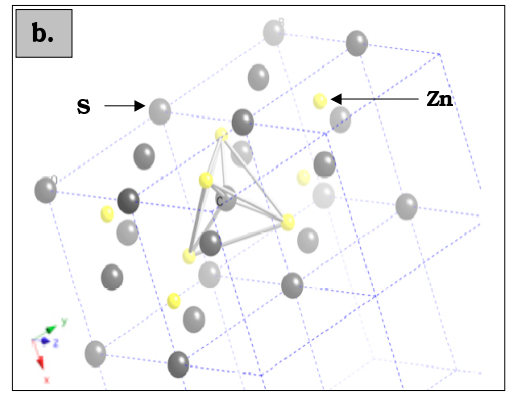
$$|r_{ia}| = |a|\sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (2.1)$$

$$|r_{ia}| = \sqrt{(x^2 + y^2 - xy)|a|^2 + z^2|c|^2} \quad (2.2)$$

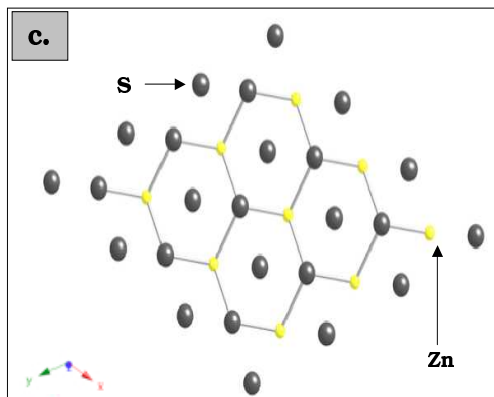
Où x , y et z représentent les coordonnées de l'atome dans la maille, ils sont évaluées par rapport à l'atome référent (0,0,0). Les constantes a et c représentent les caractéristiques de la maille. Le tableau 2.1 archive les valeurs correspondantes pour chaque structure de *ZnS*.



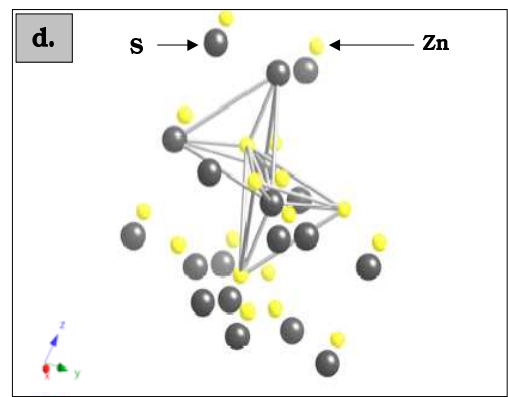
a – Mise en évidence de l'environnement tétraédrique de l'atome Zn dans la blende.



b – Mise en évidence de l'environnement tétraédrique de l'atome S dans la blende.



c – Mise en évidence de la structure hexagonale par projection sur le plan $(0,0,1)$ dans la wurtzite.



d – Mise en évidence de l'environnement tétraédrique de chaque atome (S et Zn) dans la wurtzite.

FIG. 2.1 – Différentes structures cristallines de ZnS [Frere-2004].

Structure	Sphalérite	Wurtzite
Caractéristiques de la maille	$a=5,41 \text{ \AA}$	$a=3,80 \text{ \AA}$ $c=6.23 \text{ \AA}$
Cordonnées des atomes	$S(0,0,0)$ $Zn(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	$S(0,0,0)$ $S(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$ $Zn(0,0,\frac{5}{8})$ $Zn(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{8})$

TAB. 2.1 – Les caractéristiques de différentes structures cristallines de ZnS [Frere-2004].

Solubilité L'action de l'eau, des bases et des acides sur le sulfure de zinc est contrôlée par les ions H_3O^+ suivant la réaction :



A $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, la constante d'équilibre de cette réaction est de l'ordre 5.10^{-4} , alors que le produit de solubilité a des valeurs comprises entre $7,4.10^{-27}$ et 8.10^{-25} (mol/L)². A cette même température, Nomura et al. donnent une autre valeur de produit de solubilité de $2,8.10^{-23}$ (mol/L)² [Nomura-2000]. Le sulfure de zinc est très insoluble dans l'eau. D'après Ravitz, la solubilité à $25\text{ }^\circ\text{C}$ est égale à $1,5.10^{-9}$ mol/L. Elle passe de 8.10^{-6} en solution acide (pH = 3) à 8.10^{-12} en solution alcaline (pH = 11) [Pascal-1962].

A partir de la valeur de l'enthalpie libre de formation du sulfure de zinc et compte tenu de l'hydrolyse des ions sulfure, Verhoogen a calculé la solubilité en fonction de la température. Le tableau 2.2 archive les résultats obtenus [Pascal-1962].

T (°C)	25	100	200	300	400
Solubilité (mol/L)	$3,08.10^{-7}$	$1,03.10^{-5}$	$1,03.10^{-3}$	$1,24.10^{-2}$	7,2

TAB. 2.2 – Solubilité en fonction de la température à pH $\approx 10,7$.

Données optiques A température ordinaire de $20\text{ }^\circ\text{C}$, l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde est donnée par Mell. La tableau 2.3 rassemble les valeurs obtenues [Pascal-1962].

λ : Longueur d'onde (nm)	n : Indice de réfraction
416	2,524
497	2,423
599	2,364
732	2,326

TAB. 2.3 – Indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde.

Baron propose une expression mathématique de l'indice de réfraction en fonction de la température (entre 0 et $200\text{ }^\circ\text{C}$) pour une longueur d'onde égal à 564 nm [Pascal-1962] :

$$n_{564} = 2,3870(1 + 2,7508.10^{-5}t + 11,1.10^{-9}t^2) \quad (2.4)$$

2.2 Synthèse homogène

Pour pouvoir répondre à notre objectif de thèse, et donc, produire des particules uniformes à structure multi-échelle, il a fallu chercher une méthode de synthèse convenable dont la maîtrise semble *a priori* plus facile que la précipitation par mélange. Par comparaison, on définit la précipitation classique ou hétérogène et la précipitation homogène.

2.2.1 Définitions

La précipitation classique est la méthode la plus courante. On injecte directement les réactifs (molécules, ions...) dans la solution, cela génère de fortes sursaturations locales dans la zone du jet. Le produit final peut éventuellement présenter une distribution granulométrique et une morphologie non uniformes dues à l'hétérogénéité de sursaturation dans le réacteur de précipitation.

A titre d'exemple, les ions sulfures provenant du sulfure d'hydrogène (H_2S) ou du sulfure de sodium (Na_2S) réagissent instantanément avec les ions zinciques suivant la réaction : $Zn^{2+} + S^{2-} \rightleftharpoons ZnS \downarrow$. Les cristallites obtenues sont amorphes et possèdent une taille très faible [Will-1985]. Le produit final présente alors une variété morphologique et une distribution granulométrique très large [Hofmann-2004] (fig. 2.2a et 2.2b).

La précipitation homogène est une méthode de synthèse où l'un des réactifs est libéré lentement et progressivement par élévation de la température au cours de la réaction. Le réactif libéré est reparti de façon homogène dans tout le volume de la solution, ce qui permet de maintenir une sursaturation faible et uniforme en fonction du temps.

Shonel et Garside considèrent la précipitation homogène comme une méthode efficace pour le suivi in situ des étapes de formation d'un solide (germination, croissance, agglomération...). Les effets dus au mélange des réactifs ainsi que les excès locaux en sursaturation sont négligeables [Shonel-1992]. Selon Buckley, les produits qui présentent des morphologies amorphes précipiteront comme des solides cristallins et denses lors de la précipitation homogène [Buckley-1999].

La précipitation homogène apparaît nettement avantageuse par rapport à la précipitation classique. Elle permet un meilleur contrôle de la composition du milieu et une meilleure reproductibilité. C'est une méthode pertinente si on veut obtenir des particules de morphologie et de taille uniformes (fig. 2.2c).

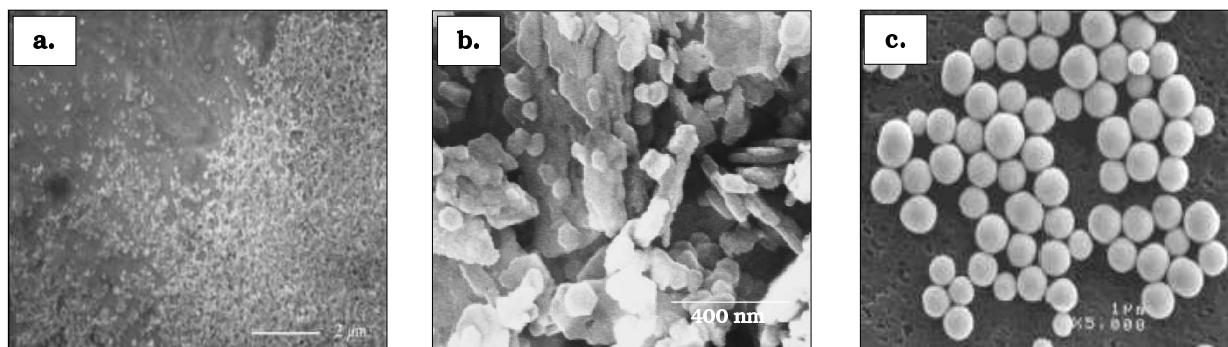


FIG. 2.2 – Images des cristaux obtenus par différents procédés : (a) précipitation classique de **ZnS** [Hofmann-2004], (b) précipitation classique de **Cd(OH)₂** [Sugimoto-1995] et (c) précipitation homogène de **CdS** [Lib-2003b].

2.2.2 Exemples de synthèse homogène

Les réactifs les plus utilisés en précipitation homogène sont souvent des molécules organiques (acide éthylène diamine tétraacétique : *EDTA* [Chiu-1981], urée [Matijevic-2000], thioacétamide...) dont la vitesse de décomposition dépend du pH, de la température, de la concentration en réactifs et de la présence ou non d'un agent complexant [Matijevic-2000a]. Cette méthode a été utilisée selon le cas dans l'un des deux buts suivants :

Augmentation du pH Pour la synthèse du chromate de baryum, des ions chromate sont introduits dans une solution contenant du baryum, de l'urée et une faible quantité d'acide. Par élévation de la température, l'urée se décompose, fait augmenter le pH du milieu via l'ammonium libéré ($NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$, , $pK_a = 9,25$ à $25\text{ }^\circ\text{C}$) et provoquera ainsi la précipitation progressive du chromate de baryum [Buckley-1999].

Libération des anions ou des cations en solution L'une des possibilités est de générer une base progressivement in situ et en continu. La décomposition thermique de l'urée ($(NH_2)_2CO$) illustre bien ce cas. Par élévation de la température (entre 25 et $90\text{ }^\circ\text{C}$), en milieu acide l'urée se décompose en ion ammonium (NH_4^+) « cation », alors qu'en milieu neutre ou basique, l'urée se décompose en ion carbonate (CO_3^{2-}) « anion » [Matijevic-2000]. La libération de ces deux types d'ions passe par l'intermédiaire de cyanate d'ammonium ($NH_4^+ + NCO^-$) [Coudun-2006].

Les cristaux obtenus via cette technique présentent souvent des morphologies et des distributions granulométriques uniformes (boéhmite ($AlOOH$), sulfate de baryum ($BaSO_4$), carbonate de baryum ($BaCO_3$), etc) [Matijevic-2000].

2.3 Aperçu historique

La précipitation homogène a connu à travers les années de grands progrès dans l'élaboration pratique des particules sphériques et agglomérats sphériques uniformes et monodisperses. Pour évaluer ces progrès, nous avons choisi dans la littérature des articles pertinents. Dans le tableau 2.4, nous nous concentrons sur l'exemple du sulfure de zinc obtenu par décomposition thermique de la thioacétamide (*TAA*) dans un milieu acide (*HCl* ou *HNO₃*).

2.4 Décomposition thermique de la thioacétamide

La thioacétamide C_2H_5SN (appelée par la suite *TAA*) fut utilisée dès 1935 pour la détection de certains éléments métalliques. Elle est utile autant pour l'analyse qualitative que pour l'analyse quantitative [But-1956]. Industriellement, la thioacétamide est utilisée comme une source de sulfure d'hydrogène dans la synthèse de composés organiques : agent de nettoyage, métallurgie, pesticides, produits pharmaceutiques, stabilisateur des moteurs fuel et dans la purification d'acide sulfurique ...

Dans cette section, la décomposition thermique de la thioacétamide sera étudiée en milieu acide. Les détails suivants sont importants car la précipitation de *ZnS* nécessitera la compréhension préalable des aspects chimique et cinétique de cette décomposition.

Plusieurs auteurs [Will-1985] [Celikkaya-1990b] [Nomura-2000] ont décrit de manière générale la décomposition thermique de la thioacétamide dans une solution acide. La réaction chimique mis en jeu est donnée par la figure 2.3 :

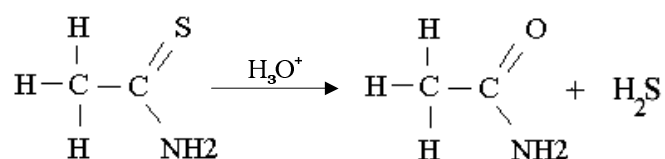


FIG. 2.3 – Décomposition thermique de la thioacétamide en milieu acide.

C'est une réaction irréversible [Sugimoto-2000] catalysée par les ions hydronium (H_3O^+) [Peet-1974]. La thioacétamide s'hydrolyse par l'augmentation de la température en libérant de façon homogène le sulfure d'hydrogène (H_2S) dans le milieu réactionnel.

Année	Pays	Auteurs	Principaux résultats
1958	USA Californie	Butler [But-1956]	→ • Etude qualitative sur la décomposition thermique de la thioacétamide en milieu aqueux (acide et basique).
1960	USA Californie	Bowversox [Bow-1960]	→ • $\text{pH} \leq 2,5$: Réaction contrôlée par décomposition thermique de la thioacétamide. • $4,5 \leq \text{pH} \leq 6,3$: Réaction directe entre TAA et Zn^{2+} . • La décomposition de TAA est une réaction du premier ordre (voir ci-dessous : aspect cinétique).
1971	Belgique Leuven	Peeters [Peet-1974]	→ • Etude détaillée sur la décomposition de TAA • Constantes cinétiques en fonction de T et pH.
1981	USA Florida	Chiu [Chiu-1981]	→ • Préparation de sulfure de zinc par barbotage de H_2S dans une solution contenant $EDTA$ et le sulfate de zinc. • Publication de premières images de particules sphériques monodisperses de ZnS ($0,2 \mu m$) en utilisant un microscope électronique.
1984	USA New York	Wilhelmy [Wil-1984]	→ • Procédure expérimentale pour préparer des particules sphériques monodisperses.
1985	USA New Jersey	Williams [Will-1985]	→ • Proposition d'un mécanisme de formation de ZnS : germination des particules primaires, croissance par diffusion limitée et agglomération (fibres de cristallites s'attachent sur la surface d'une particule unique). • Deux types de structure cristalline obtenues : Sphalérite (cubique, α) et Wurtzite (hexagonal, β).
1990	USA Lowa	Celikkaya [Celik-90a]	→ • Influence des contre ions (anions) sur la morphologie des particules.
1998	Pays Bas Eindhoven	Eshuis [Eshuis-99]	→ • Description qualitative de la formation de ZnS . • Agglomération des cristaux en quatre étapes.
2003	USA New York	Libert [Lib-2003b]	→ • Formation des agglomérats sphériques de CdS , composé voisin de ZnS , en deux étapes : modélisation et expériences.

TAB. 2.4 – Historique sur la précipitation homogène de ZnS .

Dans la figure 2.4, Peeters et Ranter proposent un mécanisme réactionnel plus détaillé. Selon ces auteurs, la décomposition thermique de TAA se fait selon deux chemins réactionnels. Le premier correspond à la formation de l'acide acétamide (AA) et de l'acide acétique (A). Le deuxième correspond à la formation de l'acide thioacétique (TA) et de l'acide acétique (A).

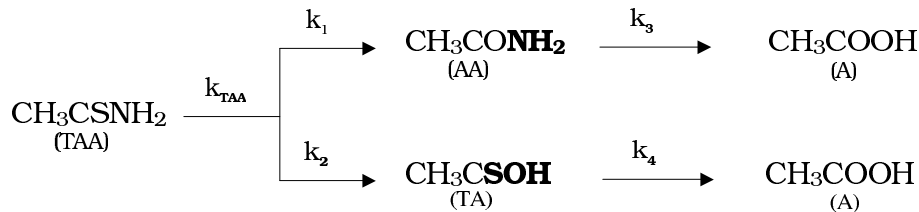


FIG. 2.4 – Décomposition de TAA selon [Peet-1974].

Ces deux réactions représentent une séquence composée de quatre réactions du premier ordre partiel respectivement caractérisées par les constantes cinétiques k_1 , k_2 , k_3 et k_4 . Ces dernières sont fonction du pH et de la température, et s'expriment en unité $\text{L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$ (Annexe F).

La décomposition thermique de la thioacétamide peut se faire en milieu acide et basique. En milieu basique, le chemin réactionnel (AA , A) conduit à 25 % molaire de H_2S dégagé [Butler-1958], alors qu'en milieu acide, le même chemin conduit à 81 % molaire de H_2S dégagé [Peet-1974]. Ces pourcentages sont évalués par rapport à la quantité de matière initiale de TAA .

Swift et Butler (1956) ont étudié la décomposition thermique de la thioacétamide en milieu acide ; sa cinétique est du premier ordre [Peet-1974]. La concentration en thioacétamide dans le milieu réactionnel en fonction du temps est donnée par la formule 2.5 [Celikkaya-1990b] :

$$-\frac{d[TAA]}{dt} = k[H_3O^+][TAA] \quad (2.5)$$

Où k est la constante cinétique exprimée par la relation : $k = Ae^{-E/RT}$,

A : facteur pré-exponentiel = $6,58.10^{11} \text{ L/mol/min}$,

E : énergie d'activation = $79,87.10^3 \text{ J/mol}$,

R : constante des gaz parfaits = $8,31 \text{ J/mol/K}$.

La quantité de matière de TAA en fonction du temps lors de la décomposition, à température et pH constants s'écrit [Nomura-2000] :

$$[TAA]_t = [TAA]_0 \cdot \exp(-k[H_3O^+]t) \quad (2.6)$$

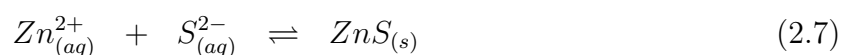
Où $[TAA]_0$ désigne la concentration en TAA à l'instant initial.

Des mesures spectrophotométriques ont permis de caractériser la vitesse de disparition de la thioacétamide en milieu acide ; l'hydrolyse du groupe thio est beaucoup plus rapide comparée à celle du groupe amide [Peet-1974].

L'application de l'équation 2.6 dans notre cas ne sera pas valable, car le pH et la température du milieu réactionnel varient au cours de la décomposition. Nous choisirons donc le mécanisme proposé par Peeters (fig. 2.4), mais en tenant compte des variations de pH et de température. Les équations cinétiques correspondantes seront développées dans la partie résultats expérimentaux.

2.5 Précipitation homogène du sulfure de zinc

Le sulfure d'hydrogène libéré par la décomposition de la thioacétamide se transforme en ions hydrogénosulfure (HS^-) et sulfure (S^{2-}). La précipitation a lieu entre ces ions sulfure et les ions zinc dont le produit final est le sulfure de zinc (ZnS). La réaction mise en jeu est donnée par l'équation 2.7 [Celik-90a] :



La sursaturation correspondante s'exprime par l'équation 2.8 :

$$S = \left(\frac{[S^{2-}][Zn^{2+}]}{K_{sp}} \right)^{0,5} \quad (2.8)$$

$$K_{sp} = [S^{2-}]_{\text{éq}}[Zn^{2+}]_{\text{éq}} \quad (2.9)$$

Où $K_{sp}=2,8.10^{-23}$ (mol/L)² est le produit de solubilité à T=25 °C [Nomura-2000].

La majorité des auteurs effectuent la précipitation homogène de ZnS en utilisant un matériel simple de laboratoire (tubes à essai, béchers, réacteurs discontinus...). Cette précipitation est réalisée dans différentes conditions expérimentales. A titre d'exemple, les paramètres opératoires fixés par Eshuis sont : $[ZnSO_4] = 0,0833$ M, $[TAA] = 0,167$ M, T = 80 °C avec un pH variant de 1 à 2 [Eshuis-99]. Nous verrons plus loin dans le paragraphe 2.7, les conditions prises en général ainsi que les effets de ces dernières sur la formation de particules de ZnS .

Pour calculer la quantité de sulfure de zinc formé, il va falloir calculer les concentrations en ions zinc et sulfure. On distingue deux étapes : avant et après la formation des cristaux de ZnS .

Avant la formation de ZnS Quand $K_{sp} > [Zn^{2+}][S^{2-}]$ les cristallites ne peuvent apparaître en solution, et par conséquent la concentration en ZnS est nulle ($[Zn^{2+}] \cong cte$). La concentration totale en ion sulfure libéré par la décomposition de TAA entre l'instant t_0 et t peut être établie par le bilan de matière suivant :

$$[S^{2-}]_T = [TAA]_0 - [TAA]_t \quad (2.10)$$

$$= [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] + [S_{ZnS}] \quad (2.11)$$

Avec $[S_{ZnS}]$ représente la quantité de soufre sous forme solide par volume de suspension.

La combinaison entre l'équation 2.6 et 2.11 donne :

$$[TAA]_0 \{1 - \exp(-k[H_3O^+]t)\} = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] + [S_{ZnS}] \quad (2.12)$$

Ainsi, la concentration en ion sulfure peut être estimée en fonction de la concentration en H_3O^+ , de la température et de la concentration initiale en thioacétamide [Nomura-2000] :

$$[S^{2-}] = \frac{[TAA]_0 (1 - \exp(-k[H_3O^+]t))}{[H_3O^+]^2/K_{a1}K_{a2} + [H_3O^+]/K_{a2} + 1} \quad (2.13)$$

K_{a1} et K_{a2} représentent respectivement les constantes d'équilibre de dissociation de H_2S et HS^- .

Après la formation de ZnS Quand $K_{sp} \leq [Zn^{2+}][S^{2-}]$ les cristallites peuvent se former dans la solution. La quantité de matière en ions sulfure libérée par la thioacétamide est faible comparée à celle des ions zinc. Nous avons ainsi [Nomura-2000] :

$$[S_{ZnS}] \gg [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] \quad (2.14)$$

La concentration en sulfure de zinc est donc :

$$[S_{ZnS}] = [TAA]_0 \{1 - \exp(-k[H_3O^+]t)\} \quad (2.15)$$

Selon Bowersox et Swift, la vitesse de précipitation du sulfure de zinc par la thioacétamide à partir des solutions ayant des pH inférieurs à 2,5 est contrôlée par la vitesse d'hydrolyse de la thioacétamide. La concentration en ion zinc est donnée par l'expression suivante [Bow-1960] :

$$-\frac{d[Zn^{2+}]}{dt} = 23.10^{-2}[H_3O^+][TAA] + 42.10^{-5}\frac{[Zn^{2+}][TAA]}{[H_3O^+]^{0,5}} \quad (2.16)$$

Dans les solutions ayant des pH compris entre 4,5 et 6,3, la précipitation a lieu par une réaction directe conforme à l'expression 2.17 [Bow-1960] :

$$-\frac{d[Zn^{2+}]}{dt} = k_d \frac{[Zn^{2+}][TAA]}{[H_3O^+]^{0,5}} \quad (2.17)$$

La constante de vitesse k_d est égale à $4,2.10^{-4} \text{ L}^{1/2}.\text{mol}^{-1/2}.\text{min}^{-1}$.

Quand le pH est supérieur à 2, des espèces complexées ou associées du type $ZnS.H_2O$ et $Zn(HS)(OH)$ sont formées dans la solution. Pour un pH inférieur à 2, la formation de ces espèces peut être négligée [Will-1985]. Il a été observé qu'une concentration élevée en thioacétamide provoque la formation de monocouches moléculaires de TAA sur la surface des particules de ZnS [Chou-1991].

***Remarque :** Aucune méthode permettant d'accéder expérimentalement (en continu et in situ) aux valeurs des concentrations et à la sursaturation n'a été publiée.*

2.6 Agglomération multi-échelle de ZnS

Eshuis et Koning (1999) ont montré que le mécanisme de précipitation homogène de ZnS se décompose en quatre étapes : germination-croissance et agglomérations successives (fig. 2.6). En se basant sur leur étude et d'autres articles qui traitent du même sujet, ces étapes seront présentées ci-après.

Etape 1 Elle concerne l'étape de germination et de croissance. Quand la solution atteint une sursaturation suffisante ($S > 1$ avec apparition d'une teinte bleue), les germes apparaissent et se mettent à croître par diffusion suivant le mécanisme de croissance proposé par LaMer (fig. 2.5). Les particules primaires formées sont appelées « cristallites ». Elles sont chargées positivement via l'acide présent dans le milieu réactionnel. Leur diamètre maximal est compris entre 20 et 80 nm.

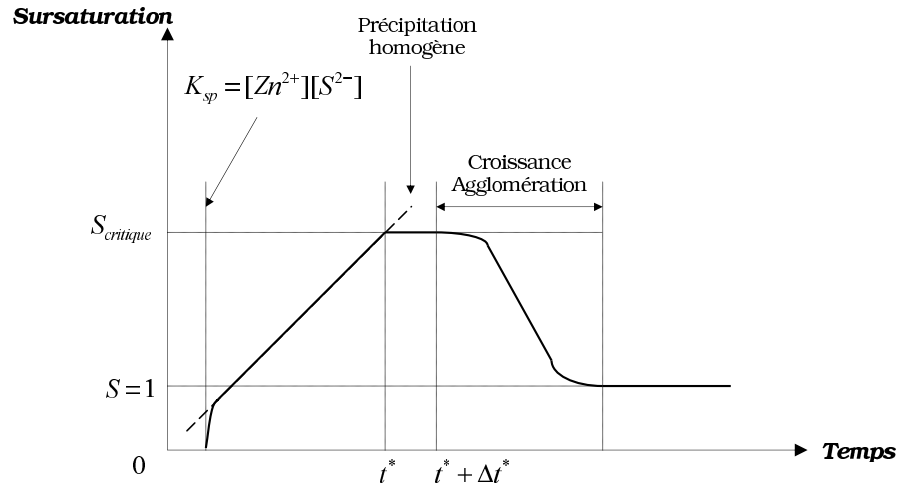


FIG. 2.5 – Représentation graphique sur la formation de particules monodisperses proposé par LaMer [Nomura-2000].

Etape 2 En l'absence d'agitation mécanique, les collisions sont provoquées par le mouvement Brownien et l'agglomération des cristallites est causée par les forces de Van der Waals (forces d'attraction) : coagulation Brownienne [Eshuis-1994].

Les agglomérats présentent une forme de bâtonnets « chenille » dont la chaîne est constituée de 20 cristallites environ [Eshuis-99]. Ils sont formés de manière isolée et sont libres dans la solution [Celik-90a].

Etape 3 Ces bâtonnets s'agglomèrent pour former des particules bien sphériques dont la taille est comprise entre 1 et 5 μm [Eshuis-1994]. Ces particules présentent une texture fibreuse avec une porosité importante [Scholz-1998].

Sous certaines conditions opératoires, les distributions granulométriques obtenues sont monodisperses. Puisque le phénomène de germination n'est pas limité au temps d'induction, de nouvelles particules sphériques sont formées dans le milieu, leur croissance est contrôlée par diffusion limitante [Celikkaya-1990b].

Etape 4 Les particules sphériques s'agglomèrent entre elles pour former des agglomérats de grande taille . En effet, l'agitation permet de mettre en mouvement le fluide et donc les particules qu'il porte en provoquant ainsi des chocs entre particules [Eshuis-99].

Une synthèse bibliographique approfondie montre que l'étape 4 n'est pas toujours observée, car la plupart des auteurs s'intéressent uniquement aux étapes 1 à 3. Eshuis et Koning ont étudié brièvement l'étape 4 sans entrer dans le détail, leur description reste cependant très qualitative, et les microphotographies obtenues n'illustrent pas l'effet d'agitation sur la formation des agglomérats [Eshuis-99].

Les auteurs ont du mal à confirmer réellement le nombre et la nature des étapes. Williams et al. explique la formation de ces agglomérats sur deux étapes ; formation d'une particule cubique appelée « *single-crystal core* » sur laquelle les cristallites viennent s'attacher [Will-1985]. Vacassy et al. trouvent trois étapes : formation des cristallites, agglomération des particules primaires puis la formation de particules sphériques uniformes [Vacassy-1998].

Ces différentes propositions, nous poussent à étudier de près la morphologie des agglomérats de ZnS à structure multi-échelle en cours de la synthèse, et d'en tirer des scénarii de formation.

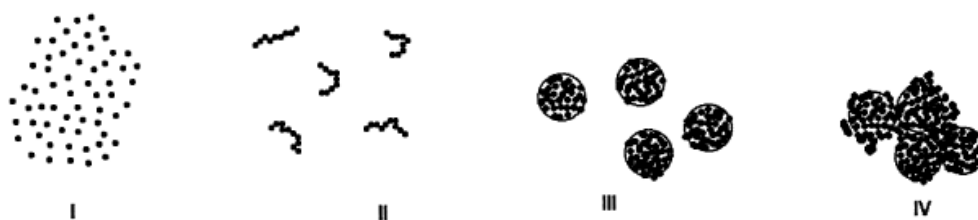


FIG. 2.6 – Les quatre étapes de formation de ZnS selon [Eshuis-99].

2.7 Influence des paramètres opératoires sur la précipitation de ZnS

Les effets de la vitesse d'agitation, du pH, de la concentration, de la température, de la viscosité et des contre-ions sur la formation des particules sphériques de sulfure de zinc ont été étudiés par plusieurs auteurs [Celik-90a] [Nomura-2000].

Le volume utilisé pour la précipitation de ZnS varie entre 10 millilitres [Nomura-2000] et 36 litres [Eshuis-1994]. Pour se faire une idée sur ces effets, nous avons effectué une recherche documentaire dont les résultats sont présentés ci-après.

2.7.1 Effet de l'agitation

Dans tous les articles concernant la précipitation homogène du sulfure de zinc, l'influence de la vitesse d'agitation sur la formation des cristaux de ZnS n'est presque jamais évoquée. Les auteurs ne s'intéressent souvent qu'à la formation des particules sphériques.

Eshuis et Koning ont étudié cet effet de manière qualitative. Selon eux, la vitesse d'agitation influence faiblement le temps d'induction, et fortement la fréquence de collision entre les particules. La morphologie des cristaux obtenue en fin de précipitation présentent des irrégularités importantes (la surface externe des particules sphériques n'est pas homogène) [Eshuis-99].

2.7.2 Effet du pH

La quantité d'acide injectée dans la solution joue un rôle primordial dans la mise en œuvre de la précipitation homogène. Elle décompose la thioacétamide et charge positivement la surface des particules via les ions H_3O^+ . La force ionique créée permet d'obtenir un milieu favorable à l'agglomération des particules. Il en découle deux types de force : les forces de Van der Waals et les forces électrostatiques [Eshuis-1994].

Un bon déroulement de la décomposition thermique de la thioacétamide impose l'utilisation d'un pH inférieur à 2. La vitesse d'agglomération diminue lorsque l'on passe d'un pH=2 à pH=1 [Eshuis-99]. Pour des valeurs du pH élevées, en particulier à pH=4 (point isoélectrique de ZnS : 3 à 5,5), la taille des particules sphériques augmente [Vacassy-1998]. Quant aux valeurs du pH comprises entre 4,5 et 6,3, la réaction entre la thioacétamide et le sulfate de zinc a lieu directement sans action thermique [Bow-1960].

Malheureusement nous n'avons pas trouvé dans la littérature des informations complémentaires sur la morphologie des particules formées par ce procédé à différents pH.

2.7.3 Effet de la concentration

Dans les différents travaux, la concentration en thioacétamide varie entre 0,1 et 0,8 M, alors que la concentration en sulfate est toujours égale à 0,05 M. La vitesse de germination et la taille des particules sphériques de ZnS sont fonction croissante de la concentration en thioacétamide [Celikkaya-1990b]. Les moyens expérimentaux utilisés pour suivre la concentration en TAA sont en mode off line. La littérature ne donne aucune précision de l'influence de la concentration en TAA sur la morphologie des particules obtenues.

Pour mieux connaître le système réactionnel et pouvoir en tirer des informations concernant la formation des particules, il faudrait suivre la concentration en TAA en temps réel (production et consommation des ions sulfures), et en déduire la quantité de ZnS formée au cours de la synthèse. Nous présenterons dans la partie résultats expérimentaux de notre travaux, une méthode originale permettant de répondre à cette problématique en validant nos expériences par comparaison au modèle proposé par Peeters.

2.7.4 Effet de la température

La température représente un paramètre pertinent pour la décomposition thermique de la thioacétamide. Elle agit sur l'activité de tous les ions présents dans la solution. Cette décomposition a été effectuée dans une gamme de température comprise entre 60° et 90°C [Peet-1974]. Puisque la température influence les mesures de la conductivité et de la force électromotrice, les auteurs ont recouru à des méthodes off line : spectrophotométrie, chimique par destruction.

Depuis 1974, la méthode spectrophotométrique a été abandonnée à cause d'une absorption mutuelle (fort recouvrement des bandes d'absorption) de l'acide thioacétique (TA) et la thioacétamide (TAA) [Peet-1974]. Cependant, à partir de 1984, la même méthode a été réutilisée pour suivre la concentration en TAA en fonction du temps [Wil-1984]. Aucune étude ne confirme la précision de cette méthode. L'étude de la morphologie des particules n'a pas eu lieu en fonction de ce paramètre.

Dans la partie étude expérimentale, nous avons évité la méthode spectrophotométrique en la remplaçant par une méthode simple combinant conductimétrie et pH-métrie.

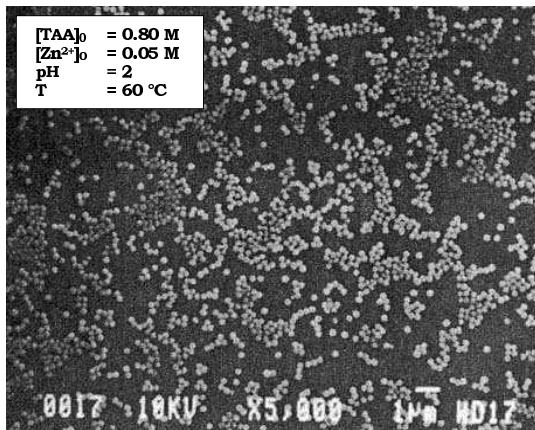
2.7.5 Effet de la viscosité

L'augmentation de la viscosité se fait par l'ajout de la glycérine dans la solution dont l'effet est de retarder la coagulation Brownienne ; le temps de croissance augmente et la taille des cristallites prend plus d'ampleur. L'efficacité d'agglomération entre ces cristallites est faible ; la taille des particules sphériques obtenues est une fonction décroissante de la viscosité. A titre d'exemple, pour une viscosité vingt fois supérieure par rapport à celle de l'eau, la taille des particules sphériques diminue de 90 % d'environ [Eshuis-1994].

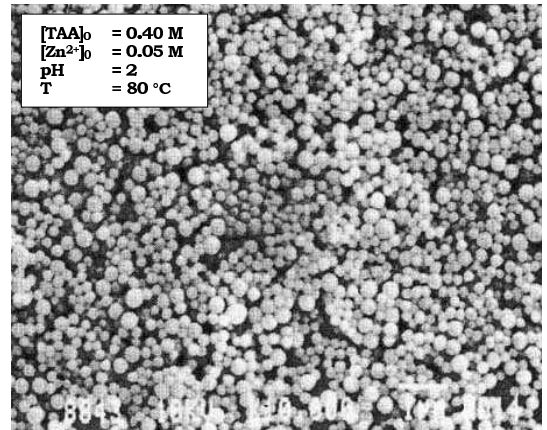
2.7.6 Effet des contre ions

La précipitation a été effectuée en présence de différents anions; acétate (CH_3COO^-), nitrate (NO_3^-), chlorure (Cl^-) et sulfate (SO_4^{2-}). Le cation utilisé est Zn^{2+} . La distribution granulométrique et la texture des particules varient considérablement avec la nature des anions et la vitesse de génération des ions sulfures [Celik-90a].

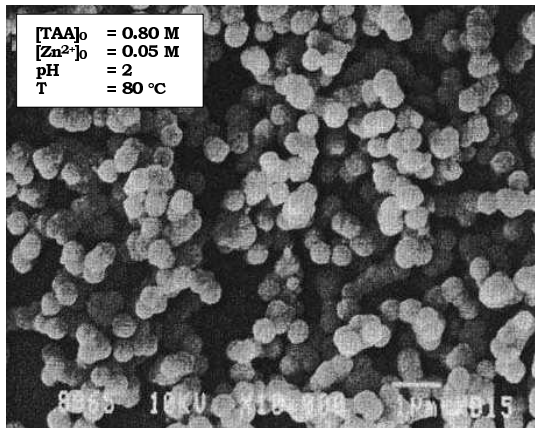
Il est évident que cette vitesse dépend des paramètres opératoires (concentration des réactifs, température, pH...), alors que l'effet des anions sur la morphologie reste un problème difficile à résoudre. Les différentes images obtenues sont présentées dans la figure 2.7.



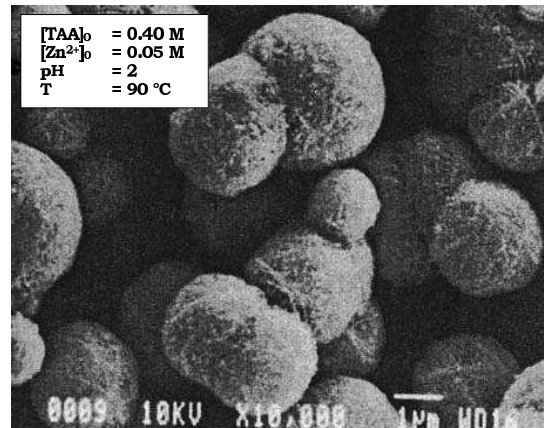
a – Contre ion : Acétate



b – Contre ion : Nitrate



c – Contre ion : Chlorure



d – Contre ion : Sulfate

FIG. 2.7 – Images obtenues au MEB par différents contre ions [Celik-90a].

Les morphologies obtenues pour ces différents systèmes ne présentent aucune information sur la présence d'une texture fibreuse (chenilles), sauf dans le cas où le sulfate est utilisé comme contre ion. Sous certaines conditions opératoires, le tableau 2.5 montre les résultats obtenus sur le temps d'induction et le diamètre moyen des particules sphériques.

Contre ion	Symbole	t ¹ (min)	d _p ² (μm)
Acétate	AcO ⁻	5	0,3
Nitrate	NO ₃ ⁻	10	1,0
Chlorure	Cl ⁻	11	1,0
Sulfate	SO ₄ ²⁻	13	3,5

¹Temps d'induction

²Diamètre des particules sphériques

TAB. 2.5 – Effet des contres ions sur la formation des particules de ZnS [Celik-90a] ([TAA]₀=0,4 M, [Zn²⁺]=0,05 M, pH=2 et T=60 °C) .

Bien que les conditions opératoires soient les mêmes pour les différents anions utilisés lors de la précipitation, cela n'empêche pas d'avoir une germination dont les temps d'induction sont très différents. La concentration initiale en Zn²⁺ n'influence pas ce temps. Le diamètre des particules de ZnS dépend de la nature de l'anion. En utilisant le sulfate comme contre ion, la vitesse de croissance est faible comparée à celle des autres systèmes (acétate, nitrate et chlorure). Dans le cadre de notre étude, nous avons choisi l'ion sulfate comme contre ion et ceci pour plusieurs raisons :

- La vitesse de formation des particules est faible, ce qui rend l'expérience contrôlable et plus facile à réaliser (suivi des concentrations en réactifs, prélèvement d'échantillons...),
- La distribution moyenne de taille des particules sphériques est de l'ordre 3,5 μm, faciles à observer au MEB,
- La texture est fibreuse, ce qui suppose la présence des particules à structure multi-échelle.

2.7.7 Tableau récapitulatif des effets des paramètres sur la formation de ZnS

Eshuis et Koning (1999) ont donné un tableau qui résume l'influence des paramètres opératoires (pH, contre ion, viscosité et la vitesse d'agitation) sur les transitions entre les quatre étapes de formation de ZnS (tab. 2.6).

Transition	pH	contre ion	viscosité	agitation
I \rightarrow II	fort	faible	faible	pas d'influence
II \rightarrow III	fort	fort	fort	faible
III \rightarrow IV	fort	pas d'influence	faible	fort

TAB. 2.6 – Influence des paramètres opératoires sur la formation multi-échelle de ZnS .

2.8 Modèle mathématique appliqué à la précipitation homogène du sulfure de cadmium

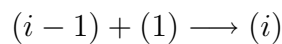
Plus récemment, le groupe de Privman a développé un modèle mathématique permettant de décrire la formation des particules sphériques monodisperses. Ce modèle est considéré comme dynamique, et se divise en deux processus :

Le premier processus concerne la germination des particules primaires dans la solution saturée. Ces particules primaires ont une taille très petite ($\approx \text{nm}$), et croissent par diffusion par capture des molécules de solutés sur leur surface.

Quant au deuxième processus, les particules primaires s'agglomèrent pour former des cristaux appelés particules secondaires ($\approx \mu\text{m}$).

Privman a donné deux versions de sa modélisation. Nous allons les décrire successivement. La première est relative à une précipitation homogène en général, la deuxième est relative à la précipitation de CdS en présence de TAA .

Première version, Privman 1999 : Les particules primaires (concentration N_1) sont les germes (contenant n molécules de soluté) issus de la nucléation à partir d'une solution contenant un soluté de concentration c . La vitesse de nucléation est $r_N(c)$. Elle obéit à une loi de type Volmer. Les particules primaires s'associent pour former des agglomérats secondaires (i-mer). Il est supposé qu'un i-mer (concentration N_i) se forme par agglomération Brownienne irréversible suivant la quasi-réaction :



Les fonctions $N_i(t)$ et c obéissent ainsi aux équations couplées :

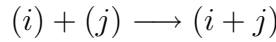
$$\begin{aligned}\frac{dN_i}{dt} &= 4\pi(R_{i-1} + R_1)(D_{i-1} + D_1)N_1N_{i-1} - 4\pi(R_i + R_1)(D_i + D_1)N_1N_i \\ \sum_{i=1}^{\infty} iN_i &= \int_0^t r_N(c, t') dt' \\ \frac{dc}{dt} &= -nr_N(c)\end{aligned}$$

Le seul paramètre ajustable est la tension interfaciale qui apparaît dans $r_N(c)$. On montre que la distribution en agglomérat secondaire est monodisperse, mais que la taille correspondante n'est pas la bonne (comparaison à des expériences) [Privman-1999].

Deuxième version, Libert (et Privman) 2003 :

Contexte : formation de CdS par décomposition de la TAA .

Mécanisme : décomposition lente de la TAA (concentration C_A), formation très rapide du monomère « moléculaire » CdS (concentration c), germination de la particule primaire (contenant n molécules), agglomération Brownienne irréversible suivant la quasi-réaction :



Equations :

$$\begin{aligned}\frac{dN_i}{dt} &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m 4\pi(R_{i-m} + R_m)(D_{i-m} + D_m)N_mN_{i-m} - \sum_{m=1}^{\infty} 4\pi(R_i + R_m)(D_i + D_m)N_mN_i \\ \frac{dN_1}{dt} &= r_N(c, t) - 2 \sum_{i=1}^m 4\pi(2R_1)(2D_1)N_1^2 - \sum_{i=1}^{\infty} 4\pi(R_1 + R_m)(D_1 + D_m)N_mN_1 \\ \frac{dc}{dt} &= -nr_N(c) + f(C_A, T)\end{aligned}$$

Avec, $i > 1$, et $f(C_A, T)$ est la vitesse de décomposition de la TAA .

L'apport personnel des auteurs est de supposer que seuls les petits agglomérats ($i < i_{max}$) sont mobiles et sont les moteurs de l'agglomération. Il intègre cette hypothèse dans les équations précédentes. Ainsi, on obtient une suspension monodisperse d'agglomérat secondaire.

La figure 2.8 présente les distributions granulométriques en fonction du temps obtenues lors de la précipitation du sulfure de cadmium. Une bonne adéquation entre le modèle et les résultats sont observés essentiellement pour des temps inférieurs à 1200 s [Libert-2003a].

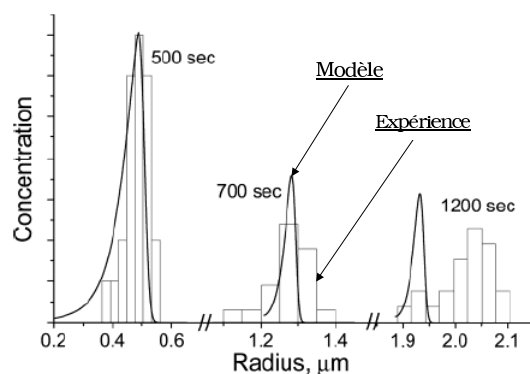


FIG. 2.8 – Evolution des distributions granulométriques des agglomérats sphériques au cours de la synthèse : expérience et modélisation ($[Cd^{2+}]/[S^{2-}]=1$, $[HNO_3]=0,3$ mol/l et $T=80$ °C).

2.9 Conclusion

Cette synthèse bibliographique montre que la précipitation du sulfure de zinc a été largement étudiée antérieurement. Il s'avère que la synthèse homogène, utilisant la thioacétamide, est la méthode efficace et la plus fiable pour produire des agglomérats sphériques à structure multi-échelle. L'étude présentée dans les chapitres suivants reposera sur celle-ci.

Malheureusement, les études cinétiques publiées de précipitation et les données expérimentales correspondantes sont incomplètes; la description des mécanismes de germination, de croissance et d'agglomération sont trop qualitatives. Comme Celikkaya l'indique dans son article [Celik-90a], ce manque de précision est expliqué aussi par la difficulté induite par la toxicité que présente la décomposition thermique de la thioacétamide qui dégage du H_2S gazeux. Cela nous a rendu la tâche difficile sur deux points : imaginer une installation complète et sécurisée en utilisant d'autres moyens expérimentaux (conductimétrie, pH-métrie et turbidimétrie), et, comparer les résultats entre les différents travaux.

L'objectif premier de ce travail est de développer une méthodologie pour suivre quantitativement, au cours du temps, les concentrations des différents réactifs ou produits, la sursaturation, la fraction volumique en ZnS formé, les différentes échelles de taille. L'objectif second est, à la lumière des résultats expérimentaux obtenus, de répondre aux questions posées dans l'Introduction générale.

Deuxième partie

MONTAGE ET METHODES EXPERIMENTALES

La plupart des auteurs utilisent un matériel simple de laboratoire (tubes à essai, béchers...) pour la précipitation du sulfure de zinc. Cependant, ces moyens se sont avérés incompatibles avec une mesure in-situ des paramètres opératoires dont nous avons besoin pour cette étude. La réaction, dégageant du sulfure d'hydrogène, peut facilement présenter des risques d'asphyxie ou d'incendie.

Dans ce contexte, nous proposons une installation automatisée à l'échelle du laboratoire en la développant sur deux niveaux : sécurité et précision sur l'acquisition de données.

Introduction

Nous décrirons dans ce chapitre d'une part le montage qui permet de réaliser la précipitation du sulfure de zinc, d'autres part les modes opératoires pour l'analyse des échantillons. Le suivi des synthèses de ZnS est expliqué, et les informations intéressantes pour l'étude de la taille et la morphologie des agglomérats sont explicitées. La figure 2.9 montre une vue réelle du montage réalisée durant la précipitation de ZnS , laquelle sera détaillée dans cette partie.

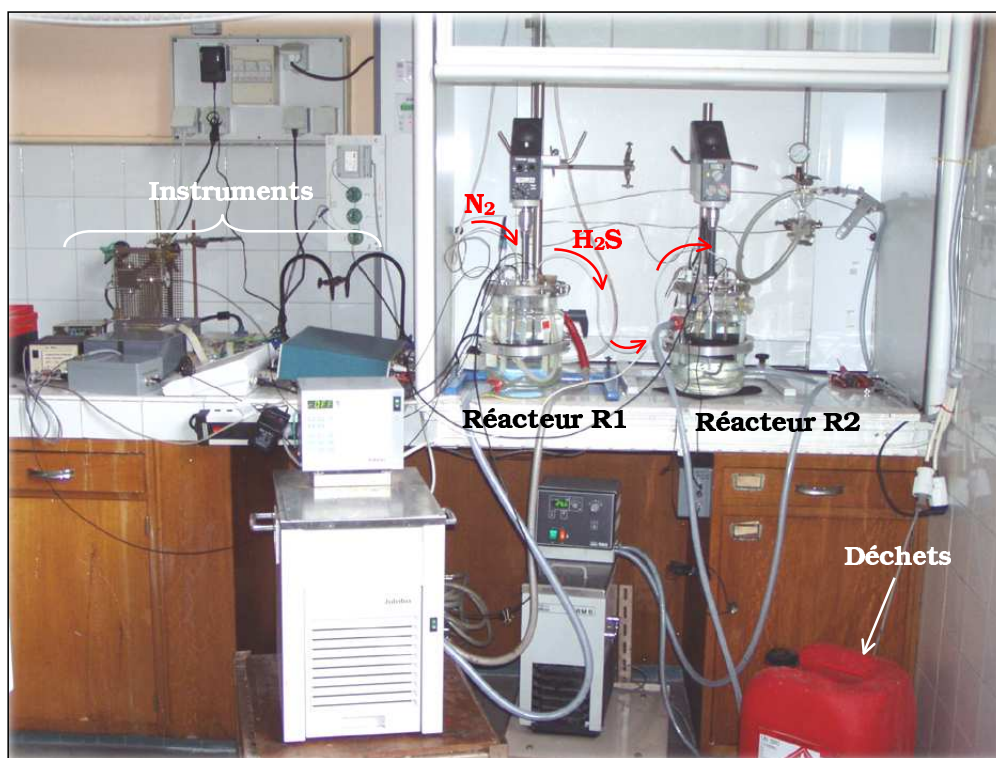


FIG. 2.9 – Montage pour la synthèse d'agglomérats de ZnS .

Le sulfate de zinc et la thioacétamide sont les deux principaux réactifs de cette étude. L'acide nitrique permet d'ajuster le pH de la solution. Toutes les solutions sont préparées en utilisant de l'eau pure à la température ambiante.

1

Caractérisation des produits utilisés

Les expériences présentées dans cette étude font intervenir différents systèmes solide-liquide dont les composantes sont présentées ci-après. Un tableau récapitulatif des produits utilisés est donnée dans la partie annexe (Annexe G).

1.1 Phases liquides

Eau L'eau (H_2O) utilisée provient d'un appareillage millipore qui lui confère une qualité ultrapure (résistivité $> 18 \text{ M}\Omega/\text{cm}$). Cette eau est traitée par plusieurs processus : filtration sur charbon actif, osmose inverse, ultrafiltration ($d_{pores} < 0,2 \mu m$) et résine échangeuse d'ions. Tous ces processus sont regroupés sous une seule unité appelé « appareil de distillation » de marque Milli-Q.

Acide nitrique L'acide nitrique (HNO_3) est un acide fort qui nous servira à ajuster le pH du milieu réactionnel ainsi qu'à décomposer la thioacétamide. Celui-ci provient d'une solution mère concentrée à $14,55 \text{ mol/L}$, de titre massique 65 % et de masse volumique 1410 kg/m^3 . Ce produit est commercialisé par la société Merck.

Acide sulfurique L'acide sulfurique (H_2SO_4) est un acide fort utilisé pour étudier l'effet des ions SO_4^{2-} sur le pH du milieu réactionnel. Ce dernier a une masse volumique de 1840 kg/m^3 et un titre massique de 96 %. Ce produit est commercialisé par la société Merck.

Ethanol 99° L'éthanol (C_2H_5OH) 99° est utilisé comme agent de nettoyage des échantillons prélevés : dispersion des cristaux, élimination de l'odeur (H_2S) et des molécules restantes en thioacétamide. Il est commercialisé par la société Normapur.

Acide chlorhydrique A la fin de la précipitation, l'acide chlorhydrique (HCl) est utilisé comme produit de nettoyage de l'ensemble du matériel. L'enlèvement et la dissolution du précipité ZnS collé sur le matériel (capteurs, parois, agitateurs ...) se font à concentration relativement importante (entre 2 et 13 mol/L). Il est distribué par la société Merck.

1.2 Phases solides

Sulfate de zinc Le sulfate de zinc ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) est utilisé comme un réactif, celui-ci a pour objectif d'apporter des ions zinc en solution. Il provient de la société Sigma, et présente une masse molaire de $287,54 \text{ g/mol}$ avec une pureté de 99 %.

Thioacétamide La thioacétamide (CH_3CSNH_2) est une molécule qui se décompose sous l'effet de la température, et dégage de H_2S , source d'ion sulfure. La thioacétamide est une substance cancérigène, qui rend délicate sa manipulation lors de la précipitation de ZnS . Elle provient de la société Aldrich, et présente une masse molaire égale à $75,13 \text{ g/mol}$ avec une pureté de 99 %.

Hydroxyde de sodium L'hydroxyde de sodium, ou plus usuellement la soude caustique, a pour formule : $NaOH$. La soude est une base forte utilisée pour piéger le sulfure de dihydrogène gazeux ($pH \approx 13,5$). L'ion hydroxyde hydraté $OH_{(aq)}^-$ se combinera au $H_2S_{(g)}$ ($pK_a = 7$) pour former l'ion $HS_{(aq)}^-$ ($pK_a = 13 - 19$). Elle provient de la société Merck.

Sulfure de sodium Le sulfure de sodium ($Na_2S \cdot 9H_2O$) est utilisé pour l'étalonnage de l'électrode spécifique des ions sulfures. Sa concentration prend des valeurs comprises entre 0,01 et 0,2 mol/L. Ce produit est fourni par la société ACROS Organics. Il présente une masse molaire de $240,18 \text{ g/mol}$ avec un titre massique de 35 %.

Industriellement, le réacteur parfaitement agité n'est utilisable que pour des transformations lentes de quantités limitées de solide se prêtant au traitement par lots. En étude cinétique de laboratoire, ce peut être un réacteur simple à réaliser.

Pour mener à bien l'étude de précipitation homogène de ZnS , nous avons donc choisi ce type de réacteur au sens où son contenu est à composition, température, pression et éventuellement d'autres conditions physiques homogènes. Son état initial est supposé parfaitement maîtrisé et connu.

2

Description générale du montage expérimental

2.1 Schéma général du montage

Le montage est composé d'un réacteur principal « R1 » à double enveloppe en verre et d'un réacteur auxiliaire « R2 » (fig. 2.9 et 2.1). Le réacteur principal où se déroule la précipitation a un volume de 2,5 L ; il est agité mécaniquement à l'aide d'un mobile constitué de 4 pales inclinées à 45° (diamètre 5 cm) et est muni de 4 contre-pales en téflon.

Des capteurs de température, de pH, de conductivité et de turbidité sont placés dans le réacteur R1. Des capteurs de pH et de conductivité sont placés dans le réacteur auxiliaire R2. Les paramètres physico-chimiques (température, conductivité, pH et turbidité) relatifs à la suspension sont ensuite mesurés et enregistrés in-situ et en continu. Ces capteurs sont repartis sur le couvercle du réacteur et reliés à une carte d'acquisition dans un PC.

Un faible courant d'azote gazeux (débit : 1 NL/h) permet d'évacuer le sulfure d'hydrogène en excès vers le réacteur auxiliaire (volume : 2,5 L) où il est absorbé par une solution de soude (concentration : 0,2 M). La figure 2.1 schématise l'ensemble de ce montage expérimental.

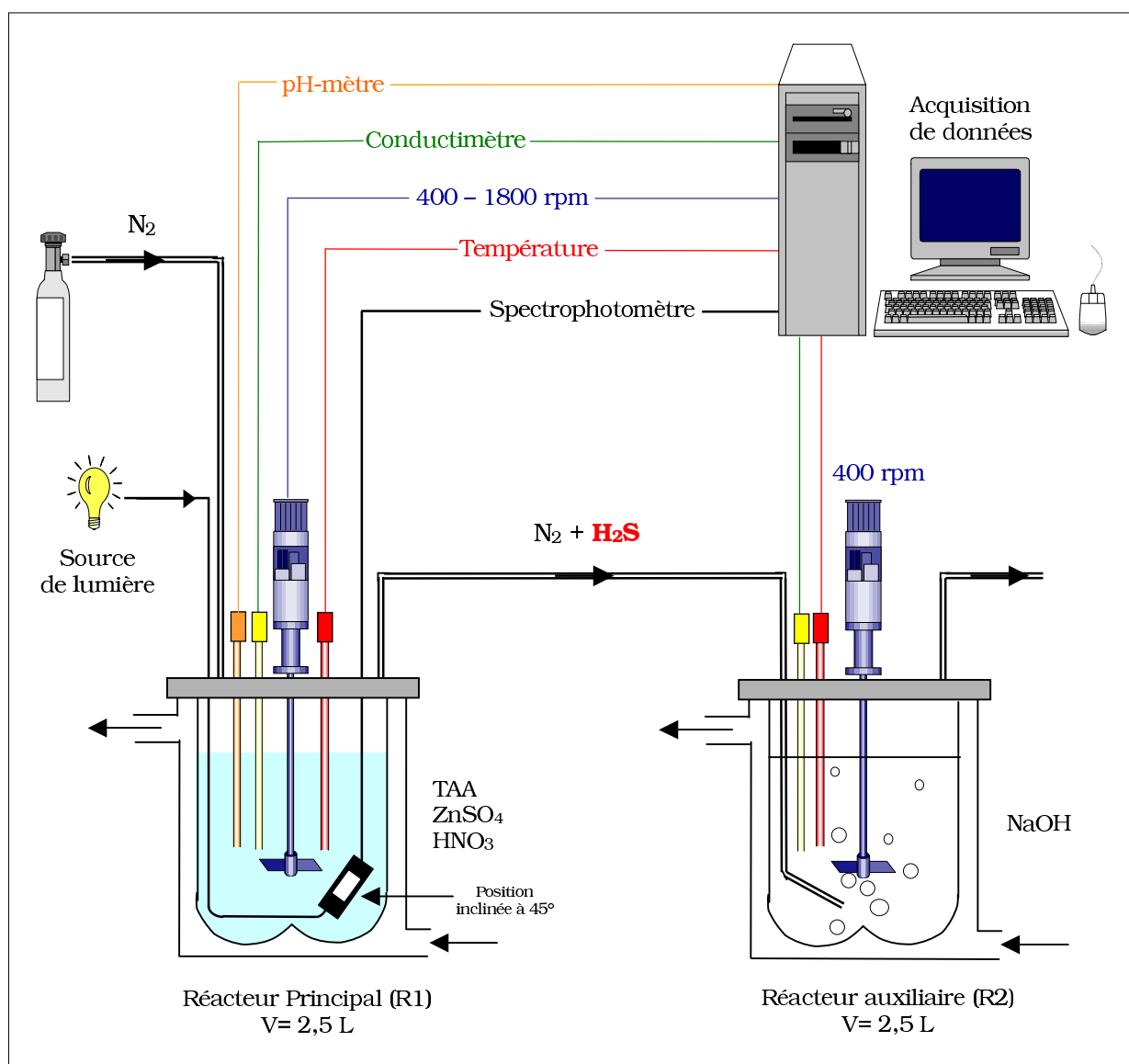


FIG. 2.1 – Représentation schématique simplifiée du montage expérimental.

Remarque : Afin de contribuer à une bonne acquisition du signal du spectre lumineux et d'empêcher toute sorte d'accumulation (bulles d'air, particules de ZnS...), la sonde turbidimétrique a été mise face aux pales d'agitateur et en position inclinée à 45 degrés.

2.2 Les réacteurs

La précipitation a été réalisée dans le réacteur principal R1 de trois litres en verre, cylindrique à fond profilé (fig. 2.2). Ce type de réacteur a été mis au point au laboratoire par [Sessieq-1998]. La hauteur du liquide sera toujours prise égale au diamètre intérieur du réacteur (15 cm), conduisant à un volume de 2,5 litres. Ce réacteur est équipé d'une double enveloppe permettant une thermorégulation par circulation d'eau pure à partir d'un thermostat Julabo F32-HD permettant de travailler en continu de 0 à 100 °C avec une précision de 0,1 °C [Notice-F32].

Un second réacteur R2 similaire à R1 est utilisé pour l'absorption de sulfure d'hydrogène par une solution de soude (fig. 2.2). Il possède les mêmes caractéristiques que R1 et est thermorégulé par un thermostat Lauda RM6 à température constante égale à 25 °C avec une précision de 0,1 °C [Notice-RM6].

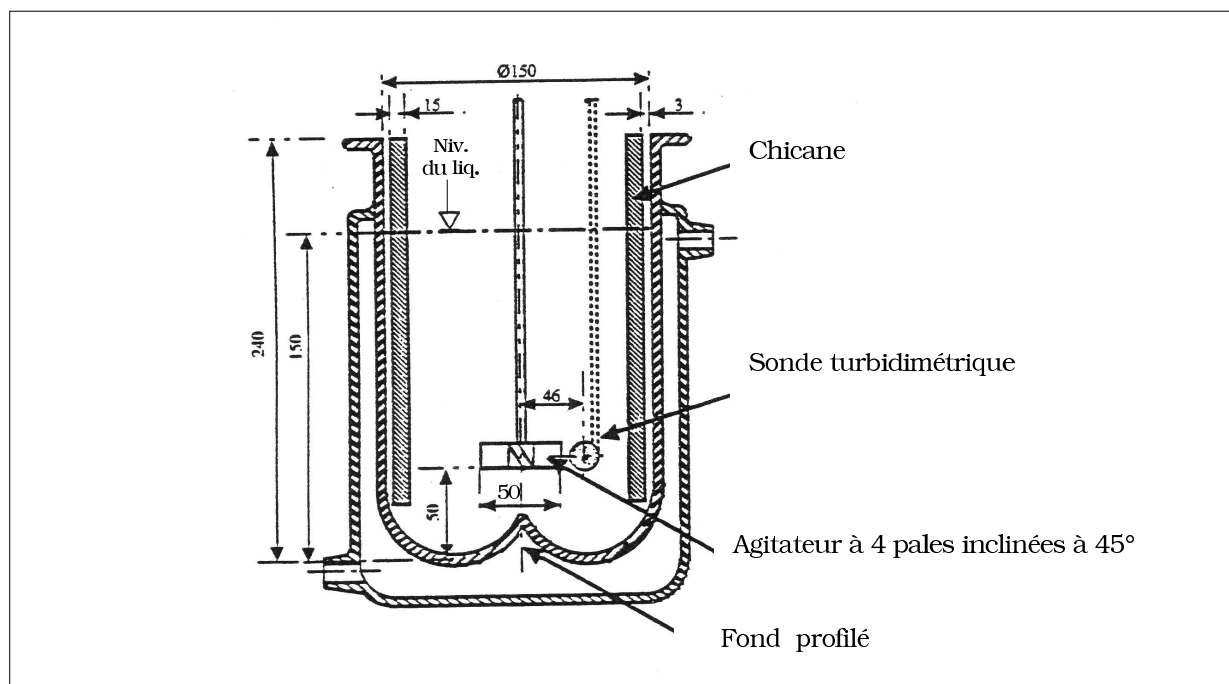


FIG. 2.2 – Représentation schématique du réacteur R1, utilisé pour les expériences de précipitation des cristaux de ZnS.

La fuite éventuelle de H_2S gazeux a des conséquences autant sur la précision des mesures que la sécurité (toxicité, oxydation du couvercle...). Pour y remédier et assurer une bonne étanchéité, nous avons mis en place un couvercle sur R1, en acier, protégé par une plaquette ronde en téflon placée en dessous. Il comporte une cheminée permettant l'évacuation du

mélange gazeux ($N_2 + H_2S$), mais également d'autres trous pour l'emplacement des sondes, des chicanes, et un trou à double fonction ; introduction des réactifs et prélèvement des échantillons au cours de la synthèse, comme l'indique la figure 2.3. La non utilisation de ces trous nous impose de les obturer à l'aide de bouchons en polyéthylène.

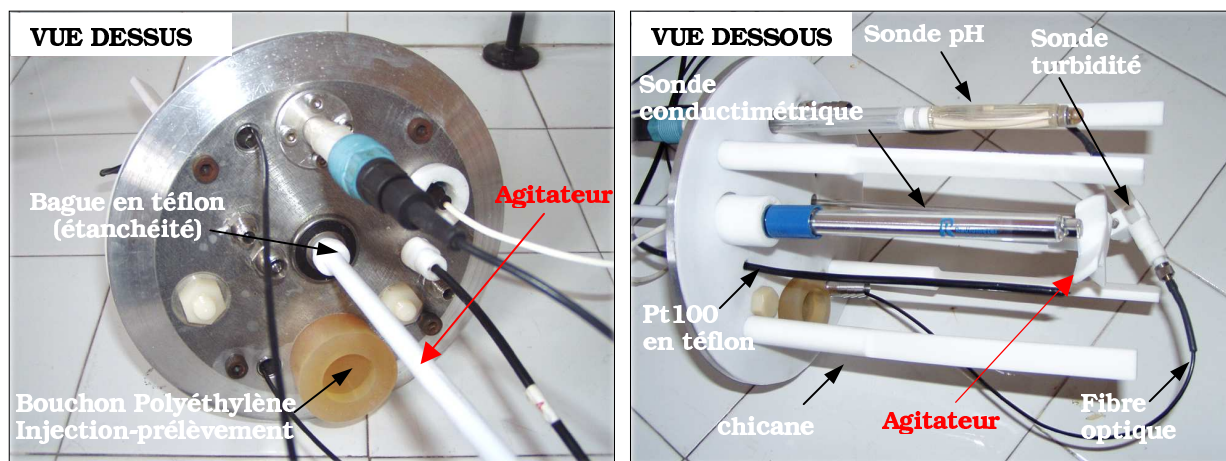


FIG. 2.3 – Images du couvercle ; vue dessus et dessous.

2.3 Le système d'agitation

Moteur d'agitation L'agitation est assurée par un moteur *Heidolph RZR2051* qui entraîne un mobile d'agitation, commandé par ordinateur via la carte d'acquisition. La gamme de vitesse accessible est comprise entre 40 et 2000 trs/min contrôlée par affichage numérique.

Agitateur La dimension choisie pour le diamètre de l'agitateur sera 50 mm puisque cela nous permet d'être en milieu turbulent sans pour autant avoir une vitesse d'agitation importante. Cet agitateur est équipé de quatre pales inclinées à 45° en téflon, ce qui lui permet de résister à des solutions agressives (acide nitrique, sulfure d'hydrogène...) et assurer un bon cisaillement. Il est placé à 50 mm du fond de la cuve pour éviter la sédimentation des particules et les volumes morts.

Chicanes Afin d'assurer l'homogénéisation de la suspension et éviter la formation du vortex, la cuve a été équipée de chicanes en téflon de longueur égale à 150 mm, disposées à 90° par rapport au couvercle.

2.4 Différents paramètres physico-chimiques mesurés in-situ et en continu au cours de la précipitation

Cinq paramètres physico-chimiques sont mesurés in-situ lors de la précipitation de ZnS via des sondes placées à des emplacements prédéfinis dans le dispositif expérimental.

2.4.1 Mesure de la température

Deux sondes Pt100 en inox permettent d'effectuer des mesures de température très précises ($\pm 0,03$ °C). Leur précision est suffisante pour la plupart des opérations de contrôle ou d'étalonnage, ces sondes sont distribuées par TC-Direct.

La première sonde permet de mesurer et contrôler en permanence la température de la suspension dans R1. La seconde sonde permet de mesurer la température dans R2. Elles sont reliées à une carte d'acquisition au travers des transmetteurs de température (systèmes d'alimentation en 24 Volt). Le logiciel d'acquisition affiche en temps réel la valeur de la température en fonction du temps.

2.4.2 Mesure du pH

Le pH de la suspension est mesuré grâce à une sonde industrielle de pH à électrolyte solide sans entretien pour mesure jusqu'à 110 °C et 10 bar, de longueur 225 mm fournie par la société Bioblock.

Cette sonde est insérée verticalement dans le réacteur R1, et est fréquemment étalonnée à l'aide de l'acide nitrique dont la concentration est proche à celle de l'expérience. Elle est, de surcroît, reliée à un analyseur (*Electrode signal converter*) modèle SC2-IP11-R, fournie par Nico-2000. La gamme de mesure de la sonde et de l'analyseur s'étend de pH 0 à 14.

On utilise une électrode dite « combinée » appelée électrode anionique ; c'est une électrode à Cl^- qui associe une électrode de référence dont les potentiels standards sont dépendants de la concentration en KCl (pont ionique) à une électrode de verre ou indicatrice dont le potentiel dépend de la concentration en ion H^+ dans la solution à étudier.

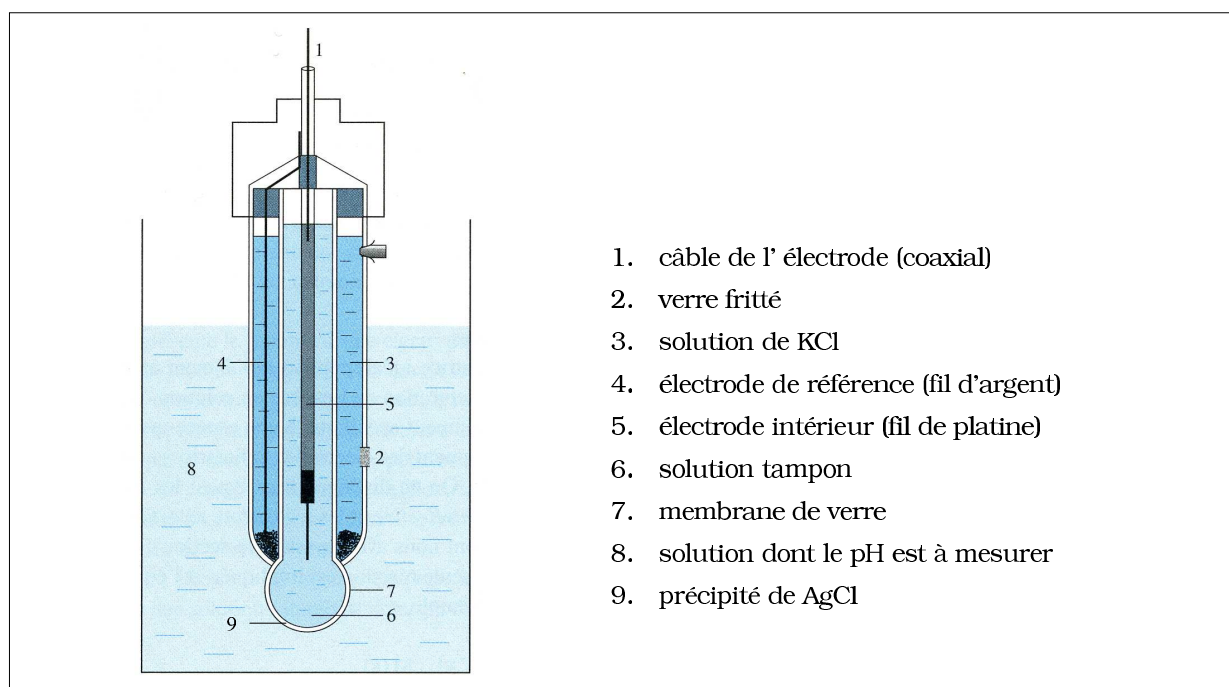


FIG. 2.4 – Schéma de principe d'une électrode combinée.

Son fonctionnement repose sur l'existence d'une différence de potentiel entre deux solutions de pH différents, séparées par une paroi de verre extrêmement mince [Arnaud-1993]. Le circuit complet comprend une électrode de référence et une électrode de verre que nous décrirons dans la suite et, qui toutes les deux sont immergées dans la même solution (fig. 2.4). Les détails suivants sont importants car la mesure du pH se fera à des températures comprises entre 25 et 90 °C.

2.4.2.1 Electrode de référence

Cette électrode consiste en un élément de référence immergé dans un électrolyte à forte concentration en KCl (3 mol/L). Cet électrolyte est en contact avec la solution de mesure à travers une membrane en présence d'un fil d'argent [Arigon-2005a]. Aucune réaction entre l'électrolyte de référence et la solution mesurée ne doit avoir lieu sur une vaste plage de température.

L'équilibre concerné est : $Ag_{(s)} + Cl^- \leftrightarrow AgCl_{(s)} + 1e^-$

$$E_{réf} = E_{Ag/AgCl/Cl^-}^0 - \frac{2,3RT}{F} \log(a_{Cl^-}) \quad (2.1)$$

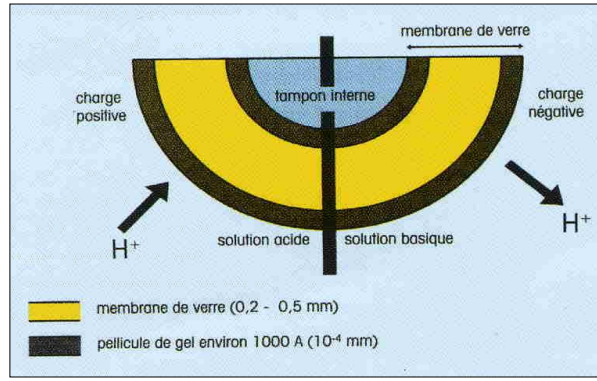


FIG. 2.5 – Shéma de principe d'une électrode de verre.

2.4.2.2 Electrode de verre

Lorsqu'une électrode de verre est plongée dans une solution aqueuse (fig. 2.5), une fine pellicule de gel (acide silicique) chargée négativement se forme sur la membrane de verre sensible au pH [Friedli-2002]. Cette même pellicule de gel se forme également à l'intérieur de la membrane. Selon le pH de la solution de mesure, les ions H^+ diffusent au travers de cette pellicule.

Dans le cas d'une solution acide, les ions H^+ diffusent dans la pellicule et une charge positive apparaît à la surface du gel, et vice versa dans le cas d'une solution basique. L'électrode de verre étant remplie d'une solution de pH constant en présence d'un fil en platine, le potentiel de la surface interne de la membrane interne est maintenu constant durant la mesure [Arigon-2005a]. Le potentiel total de la membrane équivaut à la différence entre la charge intérieure et la charge extérieure [Stumm-1996] :

$$E_{membrane} = \frac{2,3RT}{F} \text{Log}\left(\frac{{}^1a_{H^+}}{{}^2a_{H^+}}\right) \quad (2.2)$$

Puisque l'électrode de verre contient une concentration constante en H^+ à l'intérieur de la membrane (${}^2a_{H^+}$), la force électromotrice dépend seulement de l'activité en H^+ de la solution de mesure (${}^1a_{H^+}$), l'équation (2.2) devient :

$$\begin{aligned} E_{membrane} &= Cte + \frac{2,3RT}{F} \text{Log}({}^1a_{H^+}) \\ \text{Avec } Cte &= -\frac{2,3RT}{F} \text{Log}({}^2a_{H^+}) \end{aligned} \quad (2.3)$$

En résumé, le pH-mètre repose sur la mesure de différence de potentiel entre deux électrodes qui plongent dans la solution. L'électrode de référence possède un potentiel fixe et le potentiel de l'électrode de verre est une fonction affine du pH.

2.4.3 Mesure de la conductivité

L'utilisation de la conductimétrie est fréquente dans le domaine de la précipitation. La conductivité de la suspension est mesurée grâce à une sonde de conductivité modèle XE100, de longueur 140 mm à réponse rapide fournie par Fischer-Bioblock Scientific. Elle permet de suivre en temps réel l'évolution de la conductivité globale de la suspension lors de la précipitation de ZnS .

Nous avons utilisé deux sondes disposées verticalement sur le couvercle des R1 et R2, reliées respectivement à un conductimètre modèle CDM210 et à un conductimètre Tacussel modèle CD810. Elles sont régulièrement étalonnées à température constante ($T=25^\circ\text{C}$) afin de déterminer leurs constantes.

Rappels théoriques La conductance électrique est la mesure de l'aptitude d'un corps de géométrie définie à conduire le courant électrique. La conductance d'une solution, contenue dans une cellule parallélépipédique, est directement proportionnelle à la surface A_{cell} de sa section perpendiculaire à la direction du courant et inversement proportionnelle à sa longueur L_{cell} . Elle est donnée par la relation 2.4.

$$G = \frac{A_{cell}}{L_{cell}} \cdot \sigma = k_{cell} \cdot \sigma \quad (2.4)$$

Connaissant la constante de la cellule k_{cell} (m), il est possible de calculer la conductivité σ ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) d'une solution en mesurant sa conductance G . On détermine la valeur de la constante de la cellule en mesurant la conductance d'un électrolyte étalon de conductivité σ connue. Par exemple, la conductivité est de 12,88 mS/cm pour une solution de KCl de 0,1 mol/L à 25 °C.

La conductivité est une grandeur additive et dépend de la température. Une solution ionique diluée renferme n ions différents notés X_i de concentration $[X_i]$, et de conductivités molaires ioniques rapportée par une mole de charge $\lambda_{(\frac{1}{z_i}X_i)}$ ($\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$), la conductivité molaire de la solution s'écrit donc via la formule 2.5.

$$\sigma = \sum_{i=1}^n z_i \cdot \lambda_{(\frac{1}{z_i}X_i)} \cdot [X_i] \quad (2.5)$$

z_i désigne le nombre de charges portées par l'ion X_i (toujours positif).

Pour éviter une polarisation des électrodes et une électrolyse qui entraînerait une variation de la conductance, il est indispensable d'effectuer les mesures en courant alternatif. Le choix de la fréquence de mesure dépend de la conductivité à mesurer. Les solutions présentent une gamme de mesure qui s'étend de 1 à 100 mS/cm ; de ce fait, une fréquence égale à 1 kHz sera employée pour effectuer les mesures. Pour les solutions fortement conductrices dont la conductivité est supérieure à 100 mS/cm, nous avons employé une fréquence de 16 kHz.

Remarque 1 : *Expérimentalement nous avons constaté un dépôt de ZnS sur la sonde du conductimètre. En effet, la sonde peut se révéler un substrat pour les particules de ZnS ou un lieu de germination primaire hétérogène. Ceci peut perturber fortement les mesures.*

Remarque 2 : *Il est connu que les particules en suspension modifient la conductivité par effet d'obstruction. Il sera toujours vérifié que cet effet n'entache pas d'erreur la mesure de conductivité au cours de ce travail.*

2.4.4 Mesure de la concentration en ions sulfure

Nous avons effectué des mesures directes de concentration en ions sulfure (S^{2-}) dans le réacteur R2. Une électrode ionique spécifique (*ISE : Ion-Selective Electrodes*) modèle ELIT 8225 combinée à une électrode de référence conventionnelle est utilisée. Les deux électrodes sont maintenues via un support à double tête de type ELIT 201, placé verticalement par rapport à l'horizontale du couvercle. Elles sont connectées à un autre analyseur (*Electrode signal converter*) fourni par la société Nico-2000.

Cette électrode spécifique est faite d'une membrane en PVC robuste et antichoc, a pour propriété unique de ne se laisser traverser que par un seul type d'ions (S^{2-}). Le principe est le même qu'une électrode de pH. Elle mesure une différence de potentiel en fonction de la concentration ionique. Son étalonnage a été effectué par une solution de sulfure de sodium (Na_2S) à température constante égale à 25 °C (Annexe E). La gamme de mesure de la concentration en ion sulfure s'étend de 10^{-7} à 1 mol/L.

2.4.5 Mesure de turbidité

La turbidimétrie a été largement appliquée pendant ces dernières années dans les études de la cristallisation de différents produits : bicarbonate de sodium [Zhu-2005], chlorure d'ammonium [Sessiecq-1998], hydrate de méthane [Herri-1999] ou pour les protéines [Moreno-2000].

La zone optimale de détection est comprise entre $0,3 \mu\text{m}$ et $3 \mu\text{m}$ [Crawley-1996]. Grâce à sa sensibilité sur la taille des particules et sa mise en œuvre simple, cette méthode est utilisée pour étudier la zone métastable, la germination secondaire, la brisure des particules et le contrôle en ligne des distributions de taille de cristaux.

2.4.5.1 Principe

Le principe de la turbidimétrie est de mesurer l'atténuation d'un faisceau de lumière incident due à la diffusion de la lumière par les particules dans le milieu liquide. La loi de Beer-Lambert relie la turbidité, τ , à la concentration en particules N , en suspension par la formule suivante :

$$\tau(\lambda_0) = -\frac{1}{L_{opt}} \ln \frac{I}{I_0} = k.N \quad (2.6)$$

- τ : turbidité (cm^{-1})
- λ_0 : la longueur d'onde de la lumière incidente
- L_{opt} : la longueur du chemin optique traversée par la lumière
- I_0 : l'intensité du faisceau incident
- I : l'intensité du faisceau transmis
- k : le coefficient d'absorption de Beer-Lambert

Cette technique est limitée par la connaissance du coefficient de Beer-Lambert qui dépend de nombreux paramètres comme les propriétés optiques de la solution, l'indice de réfraction des particules, la forme et la taille des cristaux. Les mesures quantitatives sur la distribution de taille des particules ne sont pas faciles.

2.4.5.2 Diffusion de la lumière par une particule

Lorsqu'un rayon lumineux rencontre une particule dont la taille est proche de la longueur d'onde, le renvoi du rayon lumineux se fait dans toutes les directions de l'espace : c'est le phénomène de diffusion. La diffusion de la lumière est à l'origine de l'extinction partielle dans la direction incidente (figure 2.6).

Quand on a une suspension homogène de particules identiques de même taille plongées dans un liquide, la variation d'intensité sur un intervalle dx est égale à l'intensité incidente I multipliée par le nombre de particules par unité de volume N_p et par la section efficace d'extinction C_{ext} .

$$dI = -I.C_{ext}.N_p.dx \quad (2.7)$$

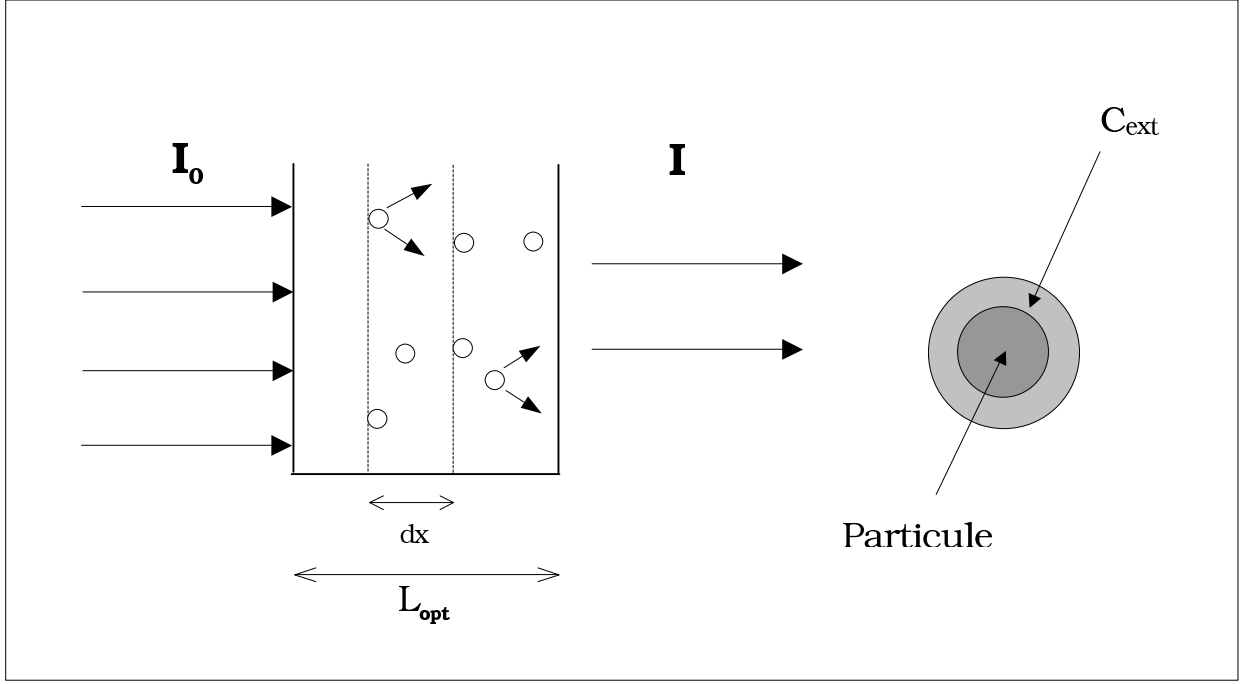


FIG. 2.6 – Représentation de la section efficace d’extinction d’une particule.

Après intégration de l’équation 2.7, on est amené à définir la turbidité comme le logarithme népérien du rapport de l’intensité incidente I_0 sur l’intensité transmise I divisé par la longueur du chemin optique L_{opt} , elle s’exprime par la formule suivante :

$$\tau(\lambda_0) = \frac{1}{L_{opt}} \cdot \ln \left(\frac{I_0(\lambda_0)}{I(\lambda_0)} \right) = N_p \cdot C_{ext} \quad (2.8)$$

L’utilisation de nombres adimensionnés conduit à introduire le coefficient d’efficacité d’extinction Q_{ext} à la place de la section efficace d’extinction. Ce dernier est défini comme le rapport de la section efficace d’extinction C_{ext} à l’aire de la section transversale de la particule C_{geom} . On définit aussi une taille adimensionnée α égale à $\frac{\pi \cdot d_p}{\lambda}$. On distingue deux expressions de la turbidité, l’une correspondant à une suspension homogène de sphères monodisperses (éq. 2.9), et l’autre correspondant à une suspension constituée de sphères de tailles différentes (éq. 2.10).

$$\tau(\lambda_0) = \frac{\pi d_p^2}{4} \cdot N_p Q_{ext}(\alpha, m) \quad (2.9)$$

$$\tau(\lambda_0) = \frac{\pi N_p}{4} \int_0^\infty d_p^2 Q_{ext}(\alpha, m) f(d_p) dd_p \quad (2.10)$$

$f(d_p)$: densité de taille des particules

m : indice de réfraction relatif

Selon la théorie de Mie [Mie-1908] , il est relativement facile de calculer la section efficace de diffusion pour une sphère, mais cela est beaucoup plus difficile pour un agrégat (ou agglomérat) à cause principalement de sa morphologie complexe et mal définie.

Du fait de la modification de la distribution granulométrique que la précipitation provoque, celle-ci peut être suivie par turbidimétrie. Prenons l'exemple de l'agrégation. La diminution de N_p au cours du processus se traduit par une diminution de la turbidité, mais la contribution de l'intégrale peut être croissante ou décroissante au cours du temps.

Cugniet a étudié l'agrégation de petites particules de silice en fonction du temps : la turbidité croît quand les particules primaires sont petites ($0,5 \mu m$), tandis qu'elle décroît quand les particules font une taille relativement importante ($1,5 \mu m$) [Cugniet-2003].

2.4.5.3 Mesure expérimentale de la turbidité

Dans le cadre de notre étude, le coefficient d'efficacité d'extinction Q_{ext} reste difficile à calculer. On se limite à suivre la turbidité expérimentale au cours de la synthèse. Il faut tenir compte de la diffusion secondaire provoquée par la lumière incidente des objets situés à l'extérieur de la suspension, de la réflexion de la lumière du laboratoire sur les parois du réacteur, sondes...

Techniquement, nous avons corrigé ce défaut en utilisant une gaine isolante noire afin de mieux protéger le réacteur contre ces rayonnements. Une autre lumière parasite inévitable est celle provoquée par la diffusion de la lumière par des particules étrangères dans la même suspension [Jacquier-2006].

Ceci est pris en compte en retranchant à I_0 et au signal mesuré pendant l'expérience, le signal I_{obs} mesuré par le détecteur lorsque la source de lumière est éteinte, et que seul le milieu liquide est présent dans le réacteur. Cette mesure de courant d'obscurité I_{obs} permet de prendre en compte toute lumière parasite ainsi que le bruit provenant de l'électronique. La turbidité expérimentale de la suspension est alors donnée par l'équation suivante :

$$\tau(\lambda_0) = \frac{1}{L_{opt}} \cdot \ln \left(\frac{I_0(\lambda_0) - I_{obs}(\lambda_0)}{I(\lambda_0) - I_{obs}(\lambda_0)} \right) \quad (2.11)$$

2.4.5.4 L'ensemble de mesure de la turbidité

La figure 2.7 représente le dispositif expérimental utilisé pour effectuer les mesures de turbidité. Ce dernier a été mis au point au laboratoire par Crawley [Crawley-1994].

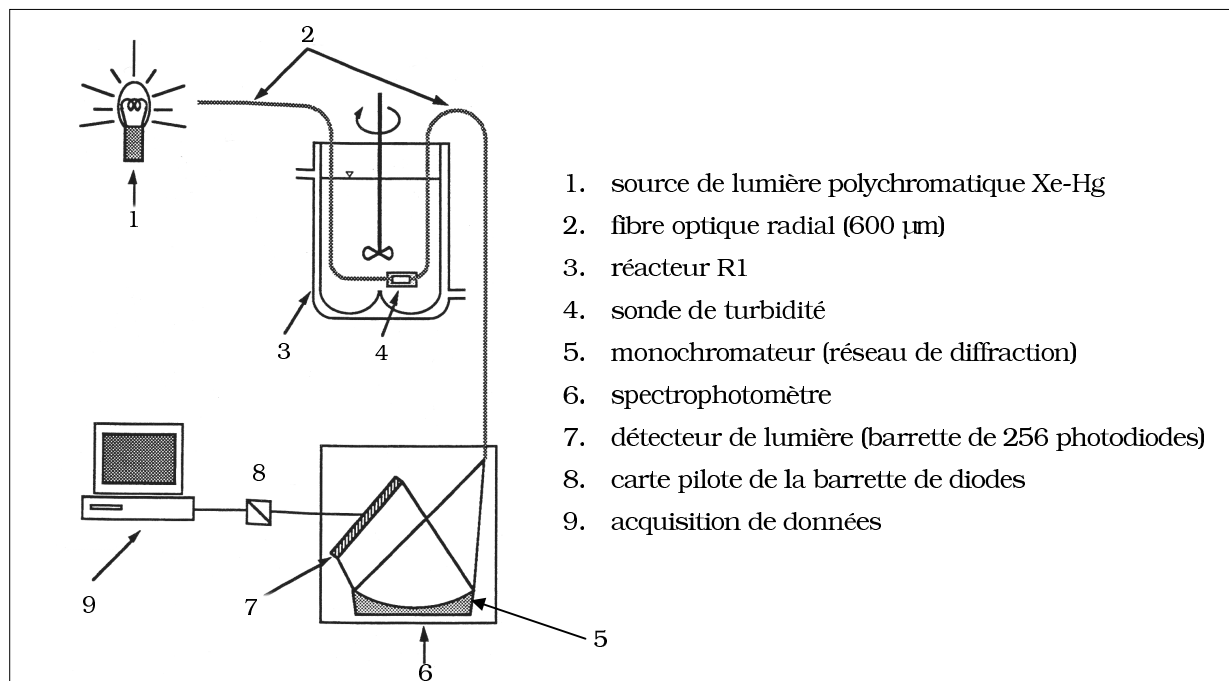


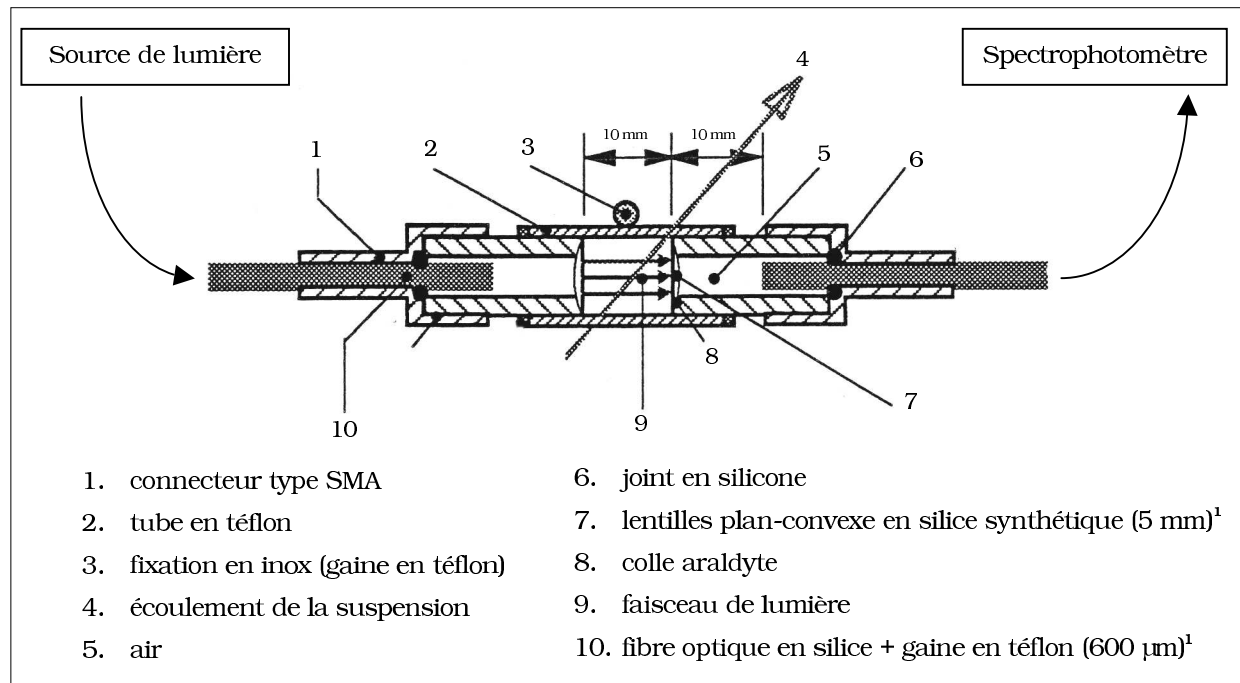
FIG. 2.7 – Dispositif expérimental de mesure de la turbidité.

Le système optique comporte comme source de lumière une lampe Xe-Hg dont le spectre est compris entre 190 et 800 nm. La lumière est transmise par une fibre optique de 600 μm de diamètre qui laisse passer la lumière entre 350 et 800 nm. Cette fibre possède une gaine en téflon.

L'acquisition de données se fait par l'intermédiaire d'un spectrophotomètre (fig. 2.7) comprenant un monochromateur et un détecteur de lumière constitué d'une barrette de 256 photodiodes qui couvre un domaine de longueur d'onde compris entre 300 et 1100 nm. Seules les valeurs de longueurs d'onde situées entre 350 et 800 nm sont exploitées et plus exactement quatre longueurs d'onde différentes espacées de 100 nm entre elles (500, 600, 700 et 800 nm). Le spectrophotomètre est relié à un ordinateur par l'intermédiaire de la carte d'acquisition.

Comme on se trouve dans un milieu très agressif (réacteur R1), il a fallu refaire les éléments constituant l'ensemble de turbidimétrie en téflon à la place de l'acier. Dans la figure 2.8, la sonde de turbidité est constituée de deux tubes en téflon fileté dans lesquels aboutit une extrémité de la fibre optique.

Chaque embout des deux tubes en téflon est muni d'une lentille plan convexe en silice de 5 mm de diamètre qui assure le parallélisme du faisceau lumineux. La distance focale est donc la distance entre la lentille et l'extrémité de la fibre optique. Les tubes en téflon sont réunis par une pièce en téflon qui assure un trajet optique de $L_{opt} = 10$ mm. L'axe du capteur de turbidité est incliné à 45 degré par rapport à horizontal du couvercle.



¹Diamètre

FIG. 2.8 – Schéma de la sonde turbidimétrique.

2.5 Acquisition et traitement de données

L'acquisition de données est effectuée par une carte d'acquisition, fournie par National Instruments. Cette acquisition se fait à l'aide d'un logiciel industriel, LabVIEW, couramment utilisé dans le traitement des signaux.

Un tel logiciel améliore la reproductibilité de chaque expérience en utilisant toujours le même protocole expérimental. La figure 2.9 montre le schéma d'acquisition développé au sein du laboratoire pour l'ensemble des instruments utilisés lors de la précipitation de sulfure de zinc.

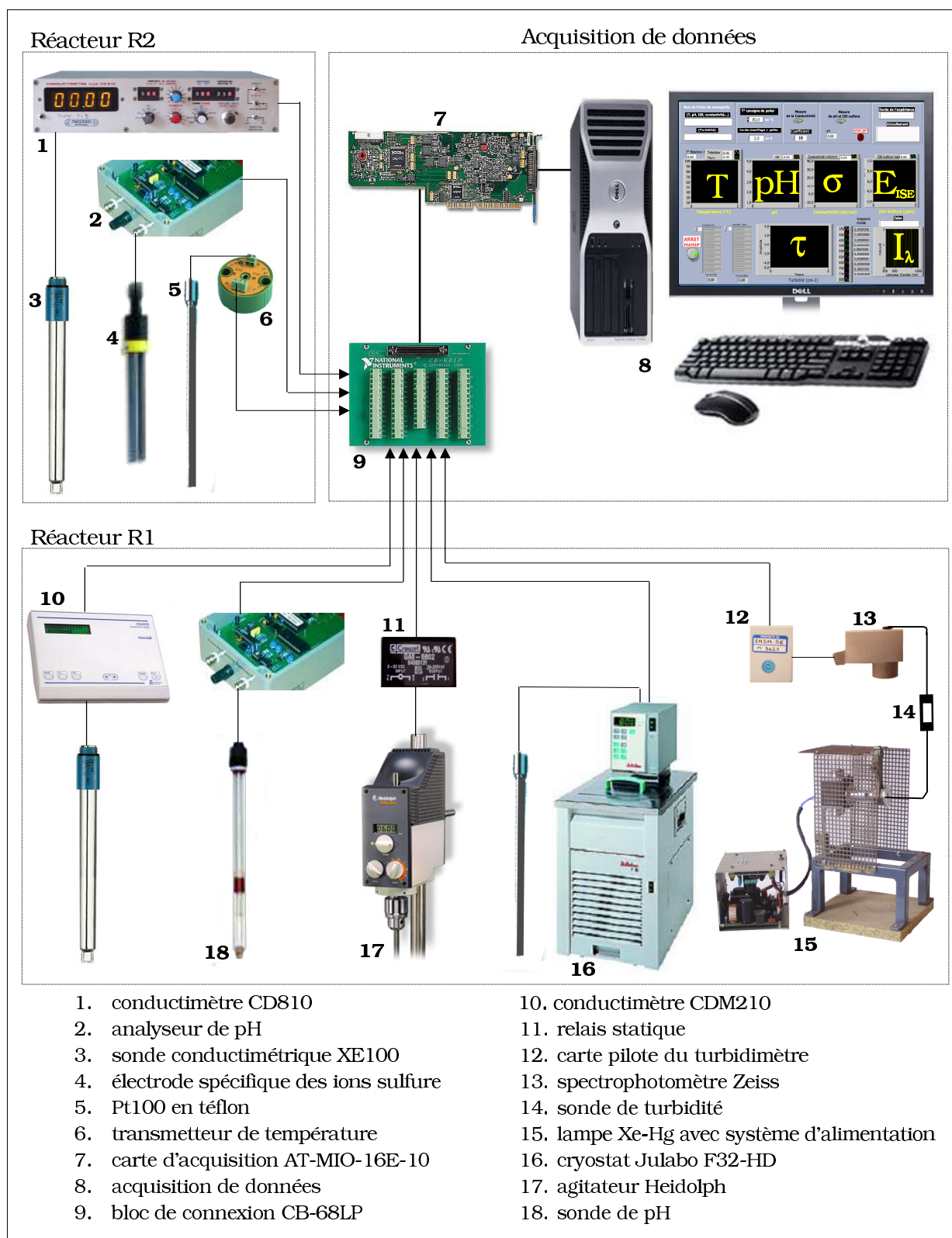


FIG. 2.9 – Schéma d'acquisition de données.

2.5.1 Description de l'acquisition

La carte utilisée modèle AT-MIO-16E-10, est caractérisée par une fréquence de 100 kéch./s avec 16 entrées analogiques. Elle est placée dans un ordinateur reliée avec un bloc de connexion à 68 broches (branchement des fils électriques), modèle CB-68LP. Chaque signal de mesure est ramené à une tension comprise entre 0 et 10 V. L'étalonnage des capteurs en fonction de la tension (mV) permet d'accéder facilement aux mesures.

2.5.2 Description du logiciel

Le LabVIEW (**L**aboratory **V**irtual **I**nstrument **E**ngineering **W**orkbench) version 6.1 est un environnement de développement basé sur le langage de programmation graphique G; il s'inspire de symboles graphiques simples plutôt que du langage textuel pour décrire les opérations de programmation. Celui-ci est entièrement intégré pour assurer une communication avec la carte d'acquisition [Labview-1999].

Un programme a été réalisé pour le suivi des expériences dans les deux réacteurs R1 et R2. Il permet de configurer les conditions opératoires de l'expérience (température, durée, fréquence...), de lancer l'acquisition et d'accéder aux différentes mesures via les capteurs présents dans le dispositif expérimental : température, pH, conductivité et turbidité. Les données récupérées sont suivies en temps réel, affichées dans l'interface graphique, stockées et sauvegardées dans le disque dur (Annexe C).

2.6 Protocole expérimental

Les expériences réalisées ont suivi le protocole expérimental suivant :

1. Mise en route de la lampe Xe-Hg 1 heure avant le début de l'expérience

Pour que l'intensité lumineuse de la lampe soit stabilisée, il faut une période de chauffe d'environ 1 heure.

2. Préparations des solutions

Toutes les solutions sont préparées à la température ambiante. La première solution consiste à dissoudre une masse de sulfate de zinc dans l'eau pure (concentration constante égale à 0,025 M) en ajoutant une quantité appropriée d'acide nitrique. Alors que la deuxième solution consiste à dissoudre une masse de thioacétamide dans l'eau

pure (concentration variable). Le volume de chacune de ces solutions est conservé durant toute l'étude de précipitation à 1250 mL. Soit un volume total après mélange de 2500 mL. Pour le réacteur R2, la solution préparée de soude caustique a une concentration de 0,2 mol/L.

3. Remplissage du réacteur

Le réacteur R1 n'est pas complètement rempli afin de ne pas déborder, soit un taux de remplissage de 83 %. Les solutions sont injectées de manière simple (l'une après l'autre) dans le réacteur via le grand trou à température ambiante. Ensuite, le trou est obturé en utilisant un bouchon en polyéthylène. Le réacteur R2 est rempli parallèlement avec la solution de soude.

4. Début d'acquisition

Le programme d'acquisition de données se déclenche de manière automatique car cela permet de mettre en route le système d'agitation. En effet, pour s'assurer que la solution de départ soit homogène, il faut une période d'agitation de 15 minutes. Cette acquisition permet aussi de vérifier que la température est stable à l'instant initial autour de 25 °C (pour R1 et R2) et que le signal lumineux n'est pas saturé.

5. Mesure du courant d'obscurité

Afin d'éliminer au maximum l'influence de la lumière parasite, on mesure le courant d'obscurité que l'on retranchera aux valeurs du blanc (c'est-à-dire l'intensité mesurée en absence de la suspension) et de l'intensité mesurée en présence de la suspension. Pour cela on empêche la lumière de pénétrer dans la première fibre optique (l'entrée du spectrophotomètre) et on effectue l'acquisition du signal pendant 5 minutes environ à la fréquence d'un point toutes les 30 secondes. La valeur du courant d'obscurité I_{obs} est calculée pour chaque longueur d'onde comme la moyenne de ces mesures.

6. Mesure du courant du blanc

Comme pour la mesure du courant d'obscurité, on effectue l'acquisition pendant 5 minutes à la fréquence d'un point toutes les 30 secondes. De même, la valeur du blanc I_0 est calculée pour chaque longueur d'onde comme la moyenne de ces mesures. On prendra soin de vérifier que les photodiodes ne saturent pas, auquel cas il est nécessaire de recommencer les opérations 5 et 6. Ces deux opérations sont réalisées pendant l'homogénéisation du mélange réactionnel.

7. Contrôle de la température

Le réacteur R1 est thermostaté à 25°C pendant les 15 minutes. La réaction sera étudiée à une température donnée T supérieure à 60 °C, de façon à décomposer suffisamment et rapidement la TAA. La température est maintenue constante pendant 180 minutes puis ramenée à l'ambiante. La programmation en température pour une expérience, dont la durée totale est 360 min, est présentée sur la figure 2.10. On distingue quatre étapes :

- (1) Stabilisation à 25 °C pendant 15 min,
- (2) Chauffage $T_c(t) = 25 + 55(1 - e^{-0,085(t-15)})$ pendant 180 min,
- (3) Refroidissement $T_f(t) = 25 + 55e^{-0,022(t-210)}$ pendant 150 min,
- (4) Stabilisation à 25 °C pendant 15 min.

Les paramètres T et t s'expriment respectivement en °C et en minutes.

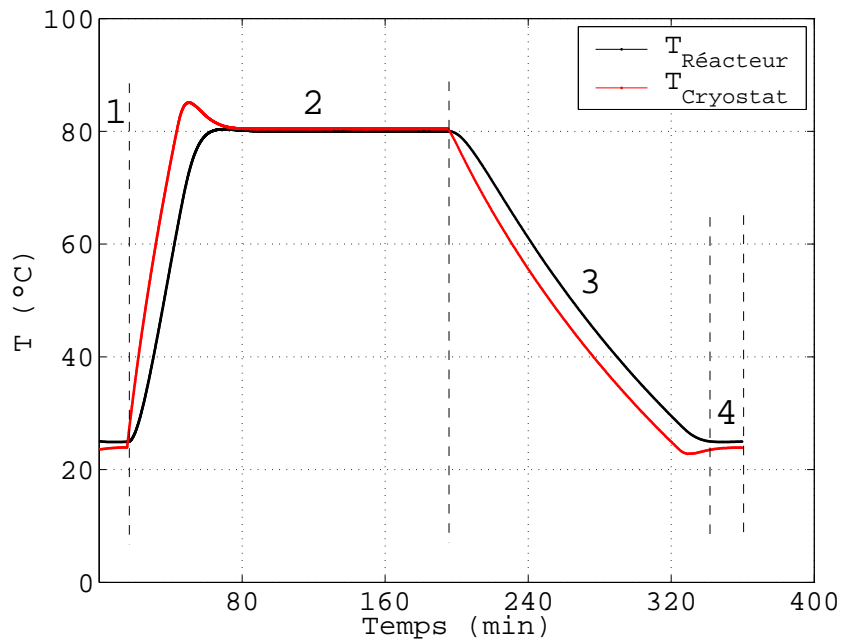


FIG. 2.10 – Contrôle de température par régulation PID.

8. Caractérisation des suspensions

La procédure est représentée sur la figure 2.11. La prise d'échantillons est ponctuellement effectuée par une pipette électronique modèle EDP PLUS10, fournie par la société RAININ. Le volume de 10 mL est prélevé via un embout jetable fixé à cette pipette.

Des échantillons de suspensions sont toujours collectés à la fin de la synthèse. Ils sont filtrés sur microfiltre ($d_{pores}=0,1$ ou $0,45\ \mu m$), lavés avec de l'éthanol puis au moins 5 fois avec de l'eau pure et enfin séchés dans une étuve à $50\ ^\circ C$ pendant 12 heures. La poudre obtenue est observée au microscope électronique à balayage (JSM-6500-FEG), caractérisée à l'aide d'un diffractomètre de RX (Siemens D5000) et d'un granulomètre (Malvern Mastersizer 2000).

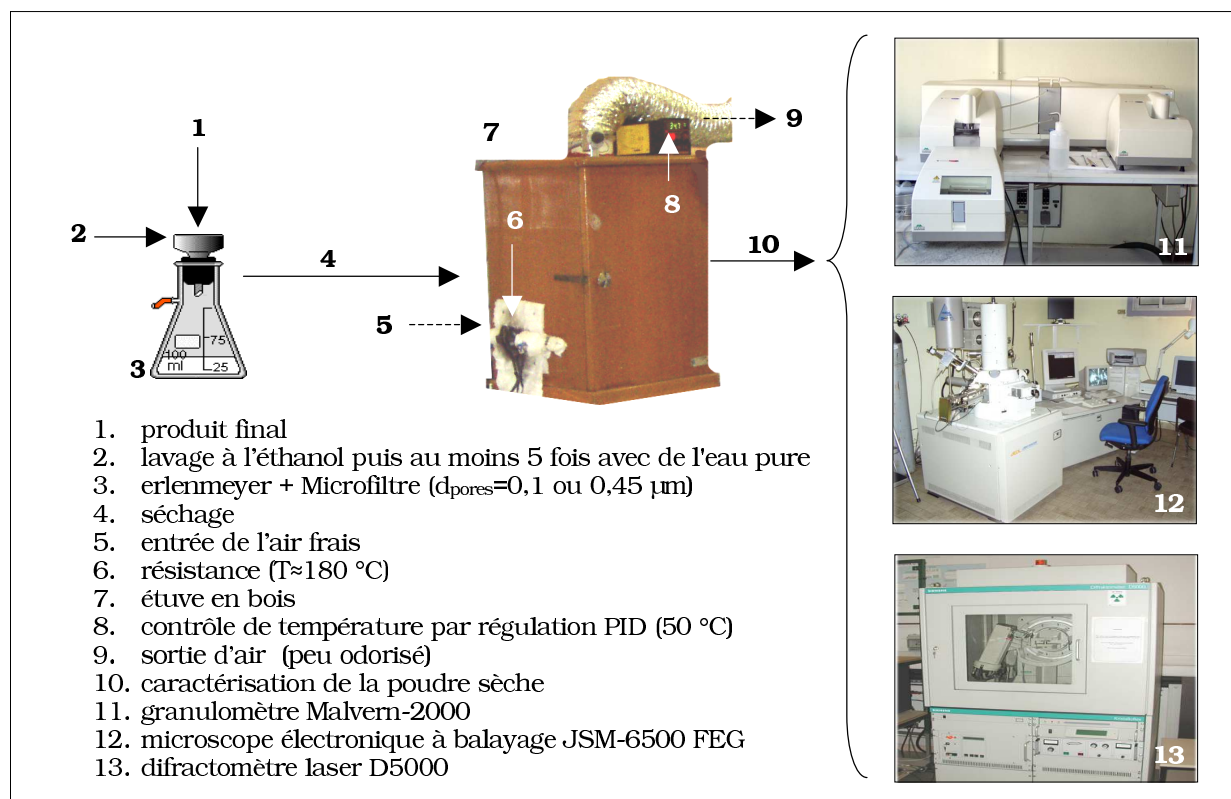


FIG. 2.11 – Récupération de la poudre sèche.

Remarque : Pour éviter le dégagement et la fuite de H_2S dans le laboratoire, il a fallu concevoir un autre dispositif spécial pour effectuer le séchage, sachant que la précipitation de ZnS se fait sous la hotte. Pour cela, l'étuve a été équipée d'un système de ventilation pour régénérer de l'air frais (fig. 2.11).

Pour tirer profit des tailles et des formes des particules obtenues, nous utilisons d'autres méthodes d'analyses dont la plupart représentent des outils indispensables à l'étude de la cristallisation/précipitation.

3

Autres méthodes d'analyses

L'exploitation des résultats se fait de la manière suivante ; les diffractogrammes et les distributions granulométriques permettent de déterminer respectivement la taille de cristallites (échelle 1) et celle des agglomérats (échelle 4). Les images obtenues au MEB sont utilisées pour mesurer la taille des particules sphériques (échelle 3) constituant ces agglomérats.

Les diamètres mesurés correspondant à ces trois échelles sont relatifs à des distributions pratiquement monodisperses. Le tableau 3.1 résume les appareils utilisés ainsi que leur objectif de mesure.

Matériel	Taille/objectif	Forme des particules	symbole
Diffractomètre	échelle 1	cube	d ₁
MEB	échelle 3	sphère	d ₃
Granulomètre	échelle 4	agglomérat	d ₄

TAB. 3.1 – Autres techniques expérimentales.

3.1 Diffraction des Rayons X

C'est une technique de base de la caractérisation des matériaux, la diffraction des rayons X permet la détermination des phases d'un solide. Cette technique permet aussi de donner une information sur la cristallinité du ZnS à la fin de la précipitation et de détecter d'éventuelles impuretés.

La cristallinité d'un échantillon peut être quantifiée par mesure des taux (hauteur) des pics. Le taux de référence correspond au taux maximum observé pour un échantillon synthétisé, et se rapprochant le plus des références usuelles, qui est alors considéré comme un échantillon 100 % cristallin. Après identification et comparaison à la bibliographie, on peut considérer que notre échantillon est suffisamment cristallin (pas d'impuretés).

Les deux variétés cristallographiques de sulfure de zinc sont la wurtzite (hexagonale) et la sphalérite (cubique). Tous les échantillons préparés ont donné lieu à une analyse radiocristallographique qui n'a jamais révélé la présence de wurtzite à plus de 16 % (fig. 3.1).

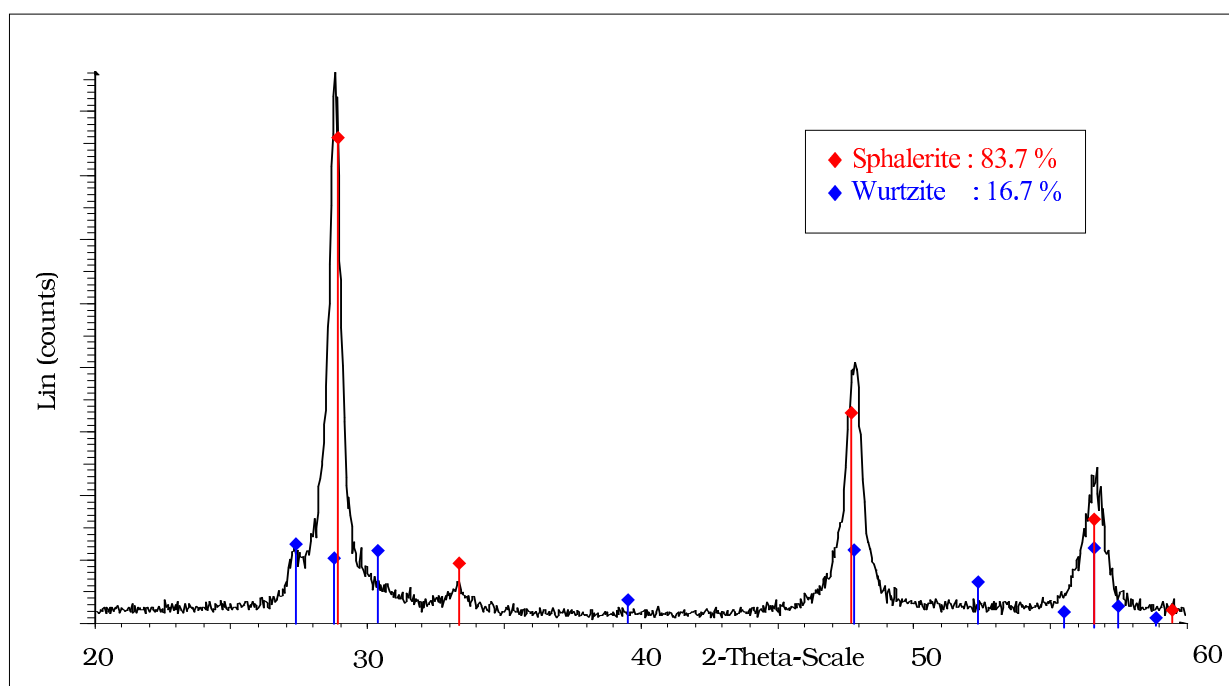


FIG. 3.1 – Diffractogramme RX typique de synthèse de ZnS .

La diffraction des rayons X permet aussi d'évaluer les tailles des particules élémentaires de ZnS (cristallites). Une diminution de la taille des grains provoque un élargissement de raie de part et d'autre de l'angle de Bragg δ_B .

La dimension des domaines cristallins peut être évaluée en appliquant la relation de *Scherrer*, qui relie la taille moyenne d'un cristal (domaine cristallin) dans la direction normale aux plans (*hkl*) diffractant à la largeur des pics [Coudun-2006] :

$$L_{hkl} = K \frac{\lambda_0}{B_{hkl} \cos \theta_B} \quad (\text{en } \text{\AA}) \quad (3.1)$$

- L_{hkl} : dimension moyenne des cristallites dans la direction normale aux plans (*hkl*),
- K : facteur de forme (0,9 pour les objets plaquettaires),
- λ_0 : longueur d'onde de la radiation en \AA ,
- B_{hkl} : largeur à mi hauteur du pic de diffraction (*hkl*) en rad,
- θ_B : angle de Bragg.

Le matériel utilisé dans le cadre de ce travail est un diffractomètre Siemens D5000. Les échantillons de poudre sont préparés par tassement sous forme de pastille d'environ 1 cm de diamètre et 0,2 cm de hauteur. Les conditions d'enregistrement sont :

- plage : $2\theta_B = [20 - 60^\circ]$
- le pas : $2\theta_B = 0,02^\circ$
- temps de comptage par pas = 3 secondes
- rotation de l'échantillon

3.2 Granulométrie Laser

L'analyse granulométrique permet de suivre l'évolution de la distribution de taille de la phase solide au cours de la synthèse ; c'est une mesure précise puisqu'elle repose sur une analyse statistique de la population des cristaux, et non sur une seule grandeur moyenne.

Dans notre cas d'étude, une sphéricité des particules est observée (troisième échelle de taille) ; par identification et comparaison avec les mesures du MEB, on obtient une taille précise des agglomérats de quatrième échelle même si ces derniers ne sont pas tout à fait sphériques. On suivra aussi l'évolution de la distribution granulométrique au cours de la synthèse.

Les mesures ont été réalisées à l'aide du granulomètre laser de type Malvern 2000, opérant par diffraction de la lumière et capable de mesurer des diamètres de particules compris entre 0,1 et 2000 μm . La source laser principale émet dans la rouge, c'est un laser à gaz helium-néon fournissant un faisceau monochromatique de longueur d'onde 633 nm, la seconde source est une diode électroluminescente émettant à 466 nm. L'indice de réfraction de *ZnS* utilisé est de l'ordre de 2,42.

Les agents dispersants utilisés sont l'éthanol et l'eau distillée. En faisant plusieurs expériences avec ces deux solutions, il s'avère que l'eau donne des résultats corrects sans altérer l'échantillon. Chaque échantillon de poudre est dispersé dans 150 mL d'eau pure de manière à obtenir une obscuration de 10 % environ. Afin de disperser le contenu de la poudre sèche sans la modifier, les ultrasons sont appliqués de manière progressive jusqu'à une durée maximale de 1 min. Les mesures sont répétées trois fois.

Le problème est d'identifier les paramètres à retenir de nos différentes analyses, ils doivent être cohérents et représentatifs de la mesure de la taille des agglomérats. La granulométrie laser permet d'obtenir la distribution granulométrique de l'échantillon, ainsi que différents diamètres représentatifs : d_{10} , d_{50} , d_{90} , d_{23} , d_{43} .

La mesure in-situ est représentative de l'échantillon, car aucune agrégation mécanique n'a lieu, et les particules sont donc mesurées en l'état sans ultrasons. Après identification par comparaison avec les mesures du MEB, et suivant l'usage, nous retenons le d_{50} comme diamètre représentatif de la taille des agglomérats de *ZnS*.

3.3 Microscopie Electronique à Balayage

Pour caractériser la granulométrie et la forme des particules de sulfure de zinc, nous avons effectué des observations à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) JSM-6500 FEG. Ce dernier nous permet de visualiser les cristaux, leur forme, leur taille ainsi que leur état aggloméré. Les clichés obtenus au MEB permettent d'avoir un ordre de grandeur de la mesure sur la taille des cristallites, des agglomérats primaires, les agglomérats secondaires et les agglomérats tertiaires. Les images ont été réalisées en électrons secondaires. La tension d'observation est comprise entre 15 et 20 kV (le zinc est un bon transmetteur de charge).

Le mode de préparation des échantillons est une étape essentielle pour réaliser les images au MEB. Nous prélevons avec une spatule 1 mm³ environ de poudre déposée sur un support métallique recouvert d'un adhésif en carbone de couleur noire. Cette préparation est ensuite suivie d'une métallisation à l'or par pulvérisation en formant une couche d'épaisseur comprise entre 4 et 5 nm environ. L'objectif de cette couche est de faciliter le passage des électrons à travers le support et d'évacuer le reste vers le bord de ce dernier.

Troisième partie

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION

Eshuis et Koning (1994, 1999) ont montré que le mécanisme de précipitation homogène de ZnS se décompose en quatre étapes (germination-croissance et agglomérations successives). Les effets du pH, des contre-ions, de la viscosité et de la vitesse d'agitation sur la formation des particules ont été étudiés par ces auteurs.

Cependant, leur travail reste très qualitatif et n'est pas suffisamment clair pour expliquer en détail l'enchaînement de ces étapes. Nous présentons donc une première étude plus quantitative des effets de certains paramètres opératoires sur la taille et la morphologie des particules précipitées.

1

Etude paramétrique sur le produit final précipité

La synthèse d'agglomérats multi-échelle du sulfure de zinc est réalisée par précipitation homogène dans un réacteur agité. La taille des cristallites, les distributions granulométriques et la morphologie des particules du produit final sont étudiées en fonction de paramètres de contrôle :

- le pH,
- les concentrations en réactifs (thioacétamide et sulfate de zinc),
- la température, et,
- la vitesse d'agitation.

Dans ce chapitre, nous avons commencé par un essai préliminaire suivi d'un plan d'expériences. Nous avons ensuite étudié l'influence de ces paramètres de contrôle sur la formation des agglomérats multi-échelle du sulfure de zinc. On désigne par d_1 le diamètre des cristallites « échelle 1 », d_3 celui des sphères de l'échelle intermédiaire « échelle 3 », et d_4 au diamètre volumique (la médiane : $D[v, 50]$ ou d_{50}) de l'échelle la plus grande « échelle 4 ». Il est beaucoup plus difficile d'accéder à l'échelle 2. Celle-ci ne fera pas l'objet d'une étude quantitative.

1.1 Essai préliminaire

Il s'agit de répéter les travaux de Eshuis et al. en utilisant comme réactifs la thioacétamide et le sulfate de zinc [Eshuis-99], dans le but de vérifier la présence des quatre échelles et de comparer les résultats obtenus à ceux d'Eshuis. Un essai préliminaire a été réalisé dans un bécher de 250 mL sans agitation et à température constante égale à 80 °C. La concentration en thioacétamide et en sulfate de zinc prennent respectivement les valeurs 0,25 et 0,025 mol/L tandis que le pH est égal à 1,5. La figure 1.1 montre le schéma descriptif de cet essai.

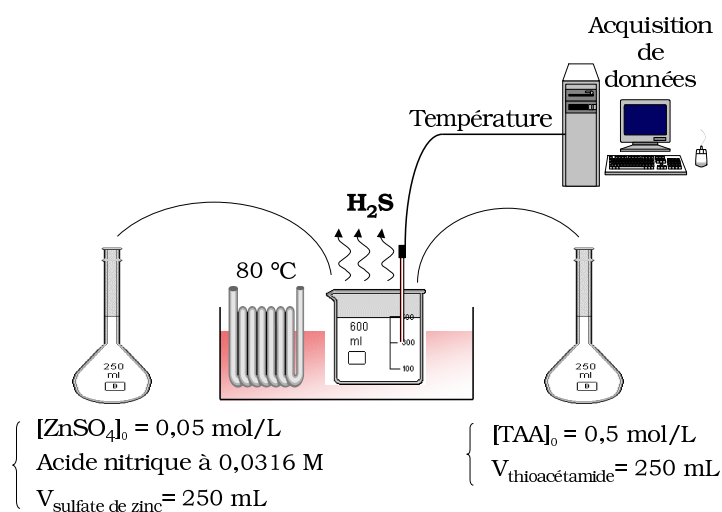
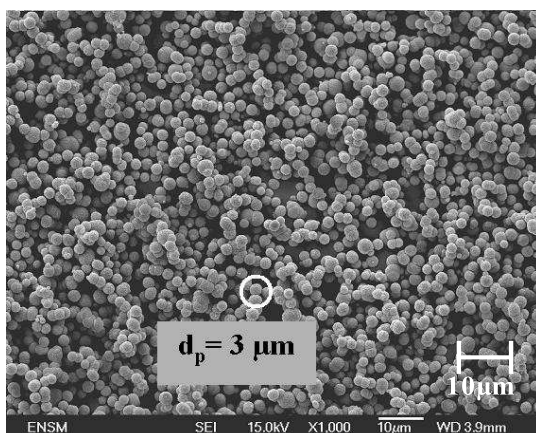


FIG. 1.1 – Dispositif expérimental de synthèse du sulfure de zinc.

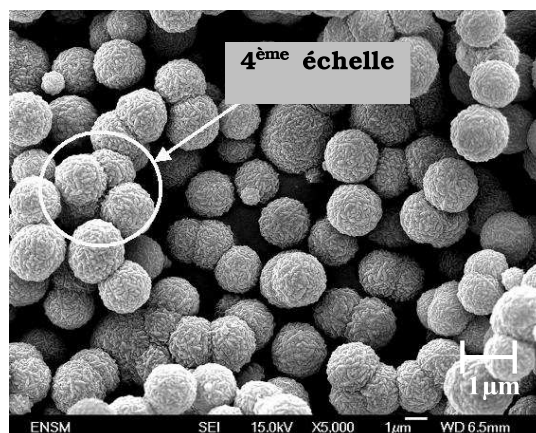
Durant la réaction, nous avons constaté un fort dégagement de H_2S , ce qui nous a amené à réaliser une nouvelle installation efficace - tant en terme de sécurité, qu'en terme d'acquisition numérique de résultats.

Après une durée de 40 minutes d'environ, nous avons observé la formation des particules sans l'apparition d'une teinte bleue (comme indiquée dans l'étude bibliographique). Un échantillon de la suspension est collecté à la fin de la synthèse, puis, filtré et séché. La poudre obtenue est analysée au microscope électronique à balayage.

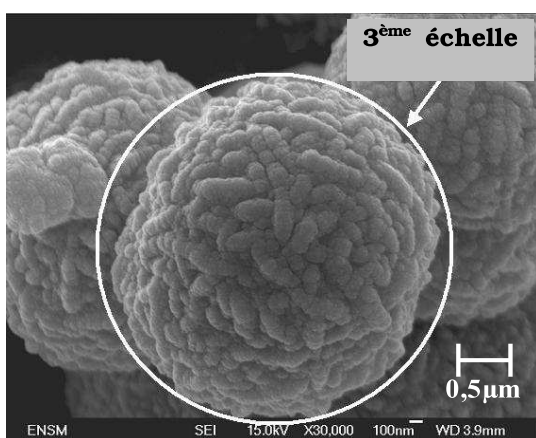
La figure 1.2 présente quelques micrographies de particules de ZnS prélevées en fin de précipitation. Une bonne reproductibilité de formes et dimensions est observée pour plusieurs prélèvements effectués dans des conditions identiques. On observe bien quatre échelles de taille dont la quantification est indiquée respectivement sur les différentes micrographies.



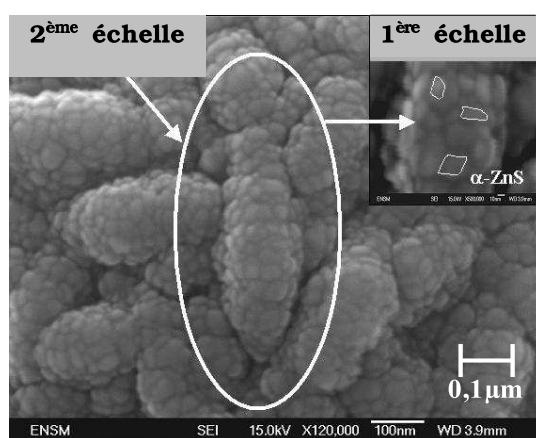
a – Vue d'ensemble



b – Quatrième échelle



c – Troisième échelle



d – Deuxième et première échelle

FIG. 1.2 – Morphologie d'agglomérats de ZnS [Berrada-2006].

1.2 Plan d'expériences

Selon Taguchi, un plan d'expériences consiste à comprendre comment réagit un système en fonction des différents facteurs qui sont susceptibles de le modifier. Pour vérifier l'évolution du processus, l'opérateur mesure une réponse, et, à partir de différents essais, va tenter d'établir des relations de cause à effet entre la réponse et les différents facteurs [Pillet-1997].

Dans le cas de la précipitation de ZnS , nous allons appliquer la méthodologie des plans d'expériences à l'aide de trois facteurs contrôlables (dépendant de notre choix) à deux niveaux - on veut établir le plan 2^3 qui consiste à faire toutes les combinaisons possibles entre les trois facteurs, soit un plan à huit essais.

Nous allons définir une notation appelée notation de Yates du nom de son auteur. On symbolise par :

- 1 : le niveau bas de chaque facteur,
- +1 : le niveau haut de chaque facteur.

Selon Eshuis et Koning, les étapes de formation d'agglomérats dépendent d'un certain nombre de paramètres opératoires. Nous conservons les même valeurs, soient un pH égal à 1,5 et une concentration en sulfate de zinc égale à 0,025 mol/L [Eshuis-99]. Nous ajoutons donc d'autres facteurs opératoires présentés avec leurs niveaux :

- A – concentration en thioacétamide, -1=0,1 ; +1=0,2 mol/L
- B – température, -1=60 ; +1=80 °C
- C – la vitesse d'agitation, -1=400 ; +1=700 tours/min

La réponse choisie (Y) du système est le diamètre d_4 des agglomérats de grande échelle du produit final (d_{50} en μm) obtenu via le granulomètre Malvern 2000. Dans le tableau 1.1, les essais ont conduit aux résultats suivants (arrondis à l'unité) :

Référence	A	B	C	Y (μm)
E1 ¹	- 1	- 1	- 1	pas de cristaux
E2	- 1	- 1	+ 1	pas de cristaux
E3	- 1	+ 1	- 1	52
E4	- 1	+ 1	+ 1	25
E5	+ 1	- 1	- 1	46
E6	+ 1	- 1	+ 1	28
E7	+ 1	+ 1	- 1	50
E8	+ 1	+ 1	+ 1	22

¹Essai n°1

TAB. 1.1 – Résultats du plan d'expériences.

On constate qu'à concentration et température bas niveaux les particules ne sont pas formées, alors que plusieurs auteurs ont observé la formation de ces dernières aux même concentration et température. Cette différence est éventuellement due au volume utilisé (250 mL) par rapport à notre expérience (2500 mL).

Nous observons aussi qu'à vitesse d'agitation haut niveau, quelle que soit la valeur des autres facteurs, la taille des particules (échelle 4) a diminué d'environ 50 %. Si la taille des agglomérats est voisine de l'échelle de Kolmogorov laquelle est proportionnelle à $N^{-3/4}$, la diminution sera égale à 35 %. On note également que seule l'interaction AC ($[TAA]$ - vitesse d'agitation) est significative (non exposée dans cette section).

La figure 1.3 montre l'effet de ces facteurs sur la morphologie des agglomérats. On distingue deux cas de figure ; la vitesse d'agitation agit sur la taille d_4 des particules, alors que la concentration et la température agissent essentiellement sur la porosité ¹ des particules de troisième échelle. Les valeurs minimales (de référence) retenues pour ces paramètres sont au nombre de quatre : la concentration en thioacétamide et en sulfate de zinc seront respectivement égales à 0,1 et 0,025 mol/L, le pH à 1,5 et la température à 80 °C. La vitesse d'agitation prendra une valeur de 700 tours/min [Sessiecq-2000].

Dans la suite de l'étude paramétrique, nous n'adopterons plus ce plan d'expériences. Nous ferons varier plutôt chacun de ces paramètres dans un intervalle de valeur et nous rechercherons d'éventuelles corrélations.

1.3 Etude paramétrique

Nous avons réalisé une étude paramétrique, dont le but est de relier les paramètres morphologiques (particulièrement la taille des différentes échelles) du produit final aux paramètres opératoires. Le tableau 1.2 archive les intervalles de valeurs des paramètres dont les effets sont étudiés (pH, $[TAA]/[ZnSO_4]$, T, N).

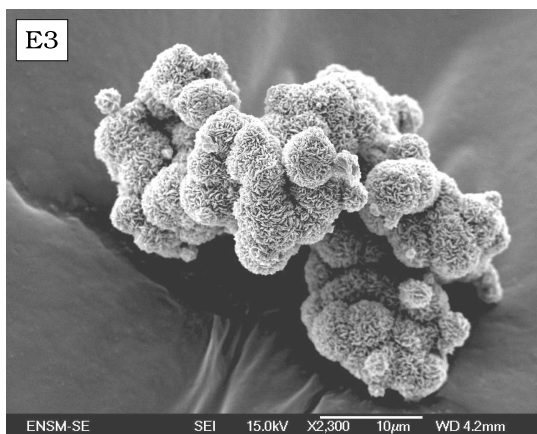
Paramètre opératoire	Intervalle de valeurs
pH	0,5 - 2,5
$[TAA]^1/[ZnSO_4]^2$	1 - 16
Température (°C)	65 - 90
Vitesse d'agitation (trs/min)	400 - 1800

¹Concentration variable en TAA (0,025 - 0,4 mole/l)

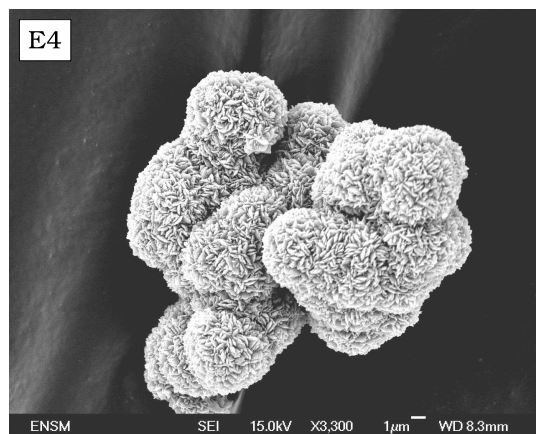
²Concentration constante en $ZnSO_4$ (0,025 mol/L)

TAB. 1.2 – Intervalles de valeurs de pH, $[TAA]/[ZnSO_4]$, T, N.

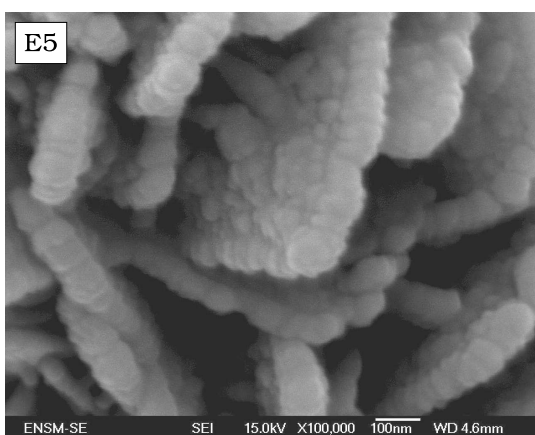
¹Volume total des espaces laissés libres entre les agrégats primaires (échelle 2). Ce paramètre est évalué visuellement en comparant qualitativement les images obtenues.



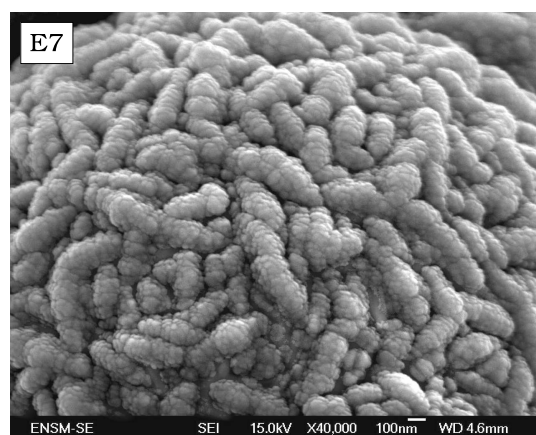
a – $V=400$ tours/min



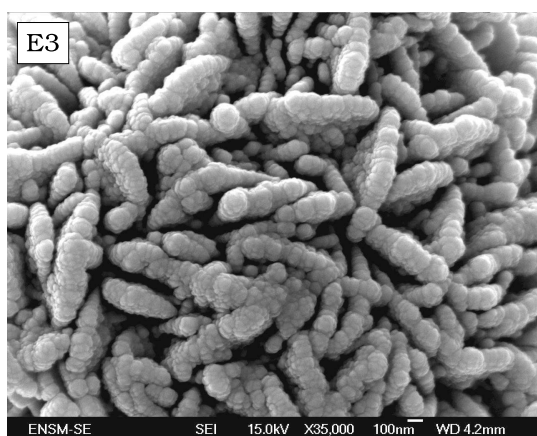
b – $V=700$ tours/min



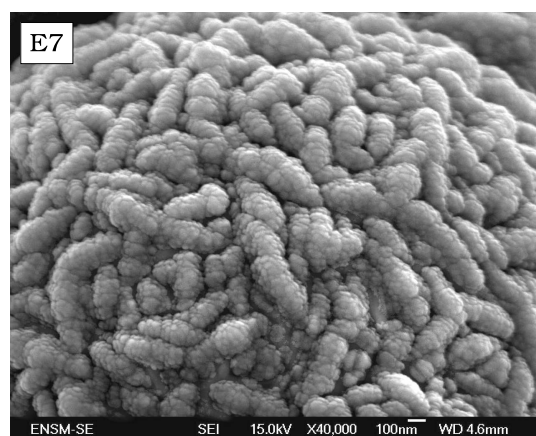
c – $T=60$ °C



d – $T=80$ °C



e – $[TAA]=0,1$ mol/L



f – $[TAA]=0,2$ mol/L

FIG. 1.3 – Morphologie d'agglomérats de ZnS obtenue via le plan d'expériences.

Plusieurs auteurs ont été amenés à choisir des paramètres de contrôle ; les plus utilisés sont la concentration, le pH et la température. Dans leur souci d'obtenir des particules sphériques monodisperses de ZnS , l'étude détaillée de l'influence de l'agitation sur la taille de ces dernières est rarement évoquée.

1.3.1 Influence de la vitesse d'agitation

L'un des premières paramètres étudiés concerne l'influence de la vitesse d'agitation qui joue un rôle très important pour le contrôle de l'agglomération. Pour pouvoir expliquer les phénomènes observés lors de la précipitation de ZnS , il faut étudier l'hydrodynamique du réacteur en l'absence et en présence des particules.

1.3.1.1 En l'absence des particules

Nous voulons connaître dans quel régime d'écoulement se situe le milieu réactionnel. Le nombre adimensionnel de Reynolds décrit cet écoulement au travers de la formule suivante :

$$Re = \frac{N \cdot D_a^2 \cdot \rho_f}{\eta} \quad (1.1)$$

- N : la vitesse d'agitation (trs.s⁻¹),
- D_a : le diamètre de l'agitateur (m),
- ρ_f : la masse volumique du fluide (kg.m⁻³),
- η : la viscosité dynamique du fluide (kg.m⁻¹.s⁻¹).

Dans notre précipiteur agité, pour une vitesse minimale de 315 tours par minute, on a : $N=5,25 \text{ s}^{-1}$, $d=0,05 \text{ m}$, $\rho=971,8 \text{ kg.m}^{-3}$ et $\eta=0,35 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m.s}$ à $T=80 \text{ }^\circ\text{C}$. Le nombre de Reynolds de notre agitateur est $3,6 \cdot 10^4$. Nous sommes donc dans un régime turbulent ($Re > 10^4$) [Midoux-1993].

Une même vitesse d'agitation développée dans des réacteurs de volumes différents n'induit pas les même effets. Dans ce contexte, nous nous ramenons à une variable commune : la puissance dissipée P par l'agitateur. En effet, la puissance est fonction à la fois de la vitesse d'agitation et du volume de la suspension utilisé. Dans une cuve agitée, elle s'exprime en W/Kg :

$$P = \frac{N_p N^3 D_a^5}{V_{\text{susp}}} \quad (1.2)$$

N_p : le nombre de puissance de l'agitateur.

En 1941, Kolmogorov décrit la turbulence comme la superposition de tourbillons de tailles différentes (macro-échelle et micro-échelle) [Kolmogorov-1941]. Nous sommes particulièrement intéressés par l'échelle de micro-turbulence, ou échelle de Kolmogorov ; en dessous de cette échelle, les tourbillons n'existent plus, et l'écoulement y est considéré laminaire et non parfait. Cette échelle interne de turbulence λ_k a été défini par Kolmogorov lui même, et donne un ordre de grandeur de la taille des plus petits tourbillons correspondant à un nombre de Reynolds local égal à un.

$$Re(\lambda_k) = \frac{\lambda_k \cdot v_k}{\nu} \approx 1 \quad (1.3)$$

$$\text{avec } v_k = (\bar{\epsilon} \cdot \lambda_k)^{1/3} \quad (1.4)$$

ν : la viscosité cinématique (m^2/s),

v_k : la vitesse turbulente, dépend de la taille du tourbillon considéré λ_k (m), et de la puissance moyenne dissipée par unité de masse $\bar{\epsilon}$ (W/kg). Elle s'exprime en m/s.

Puisque on travaille à volume constant, le fait de changer la vitesse d'agitation va modifier l'hydrodynamique de la suspension notamment au travers de l'énergie turbulente dissipée $\bar{\epsilon}$. De l'équation 1.3, on tire :

$$\lambda_k = \left(\frac{\nu^3}{\bar{\epsilon}} \right)^{1/4} \quad (1.5)$$

- Remarque**
- λ_k est de l'ordre de 10 à 50 μm dans les cuves agitées classiques de laboratoire.
 - $\bar{\epsilon} = P$ (voir équation 1.2)

1.3.1.2 En présence des particules

Pour que deux particules s'agrègent, elles doivent d'abord se rapprocher par un mécanisme de transport. C'est l'hydrodynamique de la suspension qui confère aux particules voisines des vitesses différentes qui peuvent provoquer la collision. Juste avant cette collision, les forces s'exerçant entre les particules (attractives ou répulsives) peuvent modifier les trajectoires et favoriser, réduire ou même empêcher le contact et l'agglomération [Cugnet-2003].

Les observations au MEB montrent que les particules sont constituées d'agglomérats . Nous proposons d'étudier l'influence de la vitesse d'agitation de deux façons : l'une sur les grandes échelles de taille d'agglomérat, et l'autre sur les petites échelles de taille. Les valeurs de paramètres choisies sont : $[TAA]=0,1 \text{ M}$, $[ZnSO_4]=0,025 \text{ M}$, $\text{pH}=1,5$ et $T=80 \text{ }^\circ\text{C}$.

a. Effet de l'agitation sur la grande échelle de taille

En présence de particules, le comportement du fluide n'est plus le même, et dépend de la fraction massique ou volumique du solide contenu dans la solution. A faible fraction volumique ($\phi < 10^{-3}$), on peut négliger l'effet de l'agglomération des cristaux sur le mouvement du fluide. Les précipitations décrites dans ce document conduiront toujours à une faible fraction volumique en solide ($\phi < 10^{-3}$).

Nous avons étudié l'impact de la variation de la vitesse d'agitation avec une hélice marine et un agitateur à pales inclinées. Nous avons fait varier la vitesse d'agitation de 315 à 1780 tours par minute, puis nous avons mesuré le diamètre volumique d_{50} des agglomérats (grande échelle). Le tableau de valeurs 1.3 résume l'ensemble des mesures effectuées lors de la précipitation de ZnS .

Référence	N (trs/min)	P (W/kg)	d_{50}^1 (μm)	λ_k (μm)
M1	400 ²	0,01	29,3	43,8
M2	315 ³	0,02	28,5	38,1
M3	420 ³	0,05	29,9	30,7
M4	700 ³	0,25	17,2	21,0
M5	1020 ³	0,78	12,4	15,8
M6	1338 ³	1,76	09,7	12,9
M7	1780 ³	4,14	08,0	10,4

¹Erreur relative comprise entre 8 et 18 %

²Agitateur type hélice marine (3 pales), $N_p=0,35$, $D_a=48$ mm

³Agitateur type pales inclinées (4 pales), $N_p=1,27$, $D_a=50$ mm

TAB. 1.3 – Diamètre des agglomérats en fonction de la puissance dissipée.

Interprétation des expériences M1 et M2 On s'attend à ce que la présence de gros agrégats soit favorisée par la diminution de l'énergie dissipée, puisque le cisaillement et donc la brisure sont plus faibles. Le fait qu'on obtient des particules de petites tailles revient à dire que la puissance dissipée n'est pas suffisante pour mettre les particules en suspension et assurer une bonne homogénéité dans le réacteur. Le diamètre des particules reste quasiment constant tandis que la puissance dissipée varie significativement. Faible turbulence et sédimentation expliquent ce comportement complexe.

En tenant compte de l'étude réalisée par Sessieq sur ce type de réacteur, la vitesse optimale appliquée doit être égale à 700 trs/min en utilisant l'agitateur à pales inclinées, ce qui correspond à une puissance dissipée égale à 0,25 W/Kg [Sessieq-2000].

Interprétation des expériences de M3 à M7 La figure 1.4 représente l'effet de l'agitation sur la formation des agglomérats tertiaires (échelle 4). La taille des agglomérats est importante à faible vitesse d'agitation. Nous constatons aussi qu'une augmentation de la puissance dissipée conduit systématiquement à des distributions granulométriques plus étroites, et décalées vers les petites tailles.

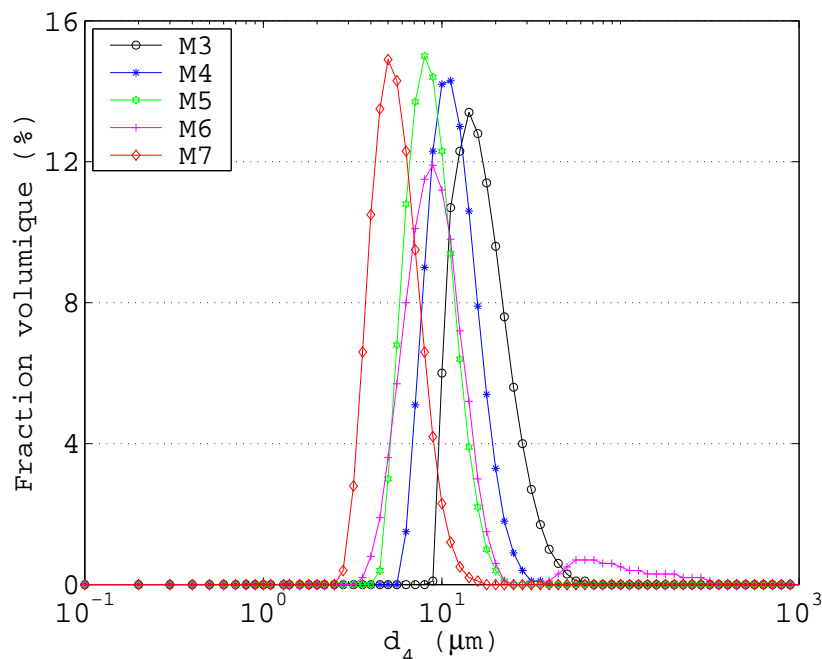


FIG. 1.4 – Evolution des distributions de taille des agglomérats de grande échelle de taille en fonction de la vitesse d'agitation.

Pour élucider cet effet de l'agitation sur l'agrégation, la figure 1.5 représente le diamètre médian en fonction de l'échelle de Kolmogorov [Berrada-2006]. La vitesse d'agitation a un effet sur l'échelle la plus grande (supérieure à $8 \mu\text{m}$). Cet effet bien connu se traduit par une relation simple et linéaire entre le diamètre des agglomérats et l'échelle de Kolmogorov (éq. 1.5).

Puisque le diamètre des particules est plus petit que la micro-échelle de turbulence ($d_{50} < \lambda_k$), toutes les particules formées au cours de la précipitation sont contenues dans les tourbillons les plus petits. Cela signifie que les particules sphériques subissent un mécanisme d'agrégation orthocinétique. Pour vérifier la reproductibilité, nous avons répété l'expérience M6 trois fois : l'erreur relative a été estimée à 4 %.

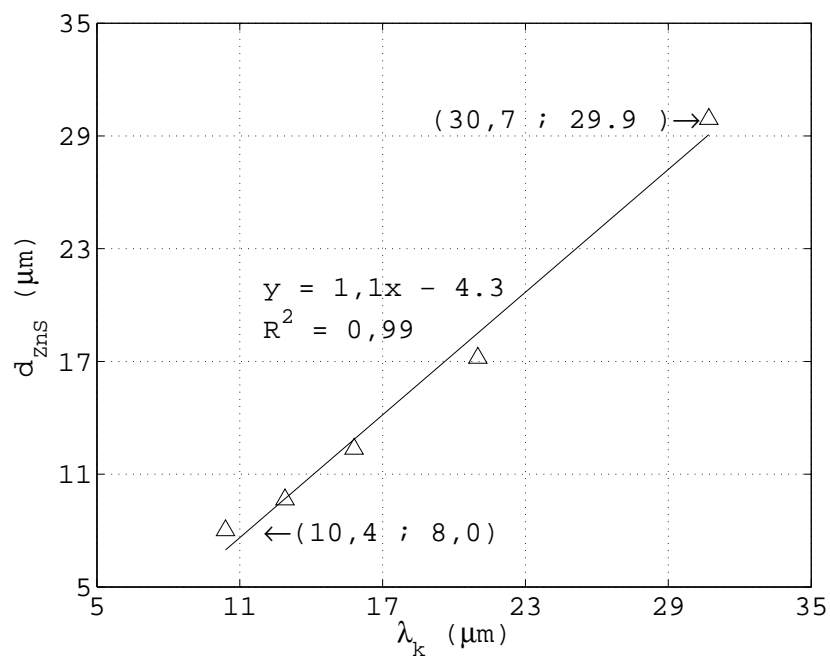
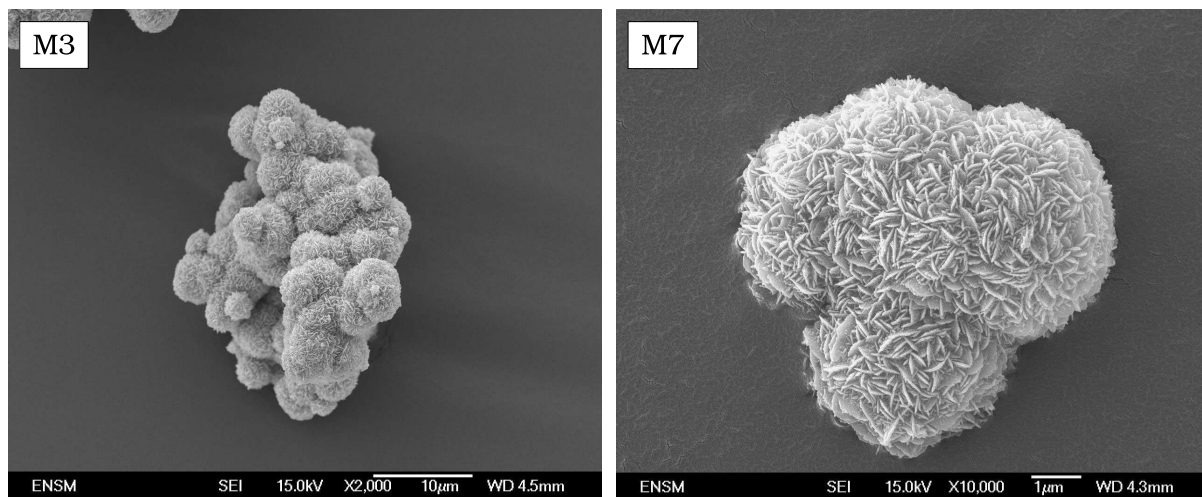


FIG. 1.5 – Diamètre des agglomérats (d_{50}) en fonction de l'échelle de Kolmogorov.



a – $P=0.25$ W/kg

b – $P=4.14$ W/kg

FIG. 1.6 – L'effet de l'agitation sur la morphologie des agglomérats (échelle 4).

En ce qui concerne la morphologie des agglomérats, on remarque dans la figure 1.6 que les agglomérats obtenus à faible agitation sont plus gros et contiennent un nombre plus important de particules sphériques (fig. 1.6a) qu'à forte agitation (fig. 1.6b). Les gros agglomérats ont une structure aérée et une porosité non négligeable, alors que les petits agglomérats ont une structure plus compacte et dense avec une coalescence bien visible.

En effet, les agglomérats tertiaires sont formés de cristaux (cristallites ou agglomérats primaires) de ZnS , qui, par leur taille, sont soumis aux mouvements du fluide. Une vitesse d'agitation plus forte occasionnera plus de collisions, mais la consolidation par croissance cristalline de ces agrégats fraîchement formés sera difficile en raison de la turbulence du fluide, ce qui explique en partie qu'à forte agitation les agglomérats sont plus petits qu'à faible agitation.

b. Effet de l'agitation sur les petites échelles de taille

On veut examiner l'effet de l'agitation sur la taille des cristallites d_1 , et sur la taille des agglomérats secondaires (particules sphériques), d_3 . Le tableau 1.4 résume les expériences réalisées en indiquant les tailles des différentes entités ainsi que l'erreur relative.

Réf.	P (W/kg)	d_1 (nm)	e_1 (%)	d_3 (μm)	e_3 (%)
M3	0,05	17,7	5,4	3,9	5,8
M4	0,25	13,1	7,0	4,7	5,9
M5	0,78	12,9	2,8	5,4	5,7
M6	1,76	12,5	3,4	4,9	3,9
M7	4,14	12,0	5,6	4,4	3,9

TAB. 1.4 – Diamètre des cristallites et des agglomérats secondaires en fonction de P .

On constate une faible erreur relative e_1 concernant la taille des cristallites obtenues, avec une valeur comprise entre 3,4 et 5,6 %. L'erreur moyenne retenue sur la taille des cristallites est de 4,5 %. On constate également que la taille des agglomérats secondaires est entachée d'une erreur équivalente à celle relative à la taille des cristallites, sa valeur est comprise entre 3,9 et 5,9 %. L'erreur retenue sur la taille des agglomérats secondaires est environ 5 %.

Les tailles des cristallites ne subissent globalement pas l'influence de la vitesse d'agitation. Ce résultat n'est pas surprenant si l'on considère que leur petite taille les soustrait aux mouvements du fluide engendré par l'agitation.

De même, les agglomérats secondaires ne sont pas influencés par l'agitation. Ces derniers présentent une taille inférieure comparée à celle de la micro-échelle de Kolmogorov. L'examen des micrographies obtenues montre que la dimension des échelles de 1 à 3 ne dépend pas de la vitesse d'agitation.

Pour pouvoir montrer de façon synthétique l'effet de la vitesse d'agitation sur toutes les échelles de taille, nous présentons sur la figure 1.7 le diamètre adimensionné en fonction de la puissance dissipée.

La moyenne $\langle d_i \rangle$ caractéristique de chaque échelle est obtenue en prenant la moyenne des diamètres correspondant à différentes puissances dissipées. La taille des agglomérats tertiaires présente une variation importante comparée à celle obtenue aux autres échelles. Ceci confirme l'explication donnée dans les paragraphes précédents.

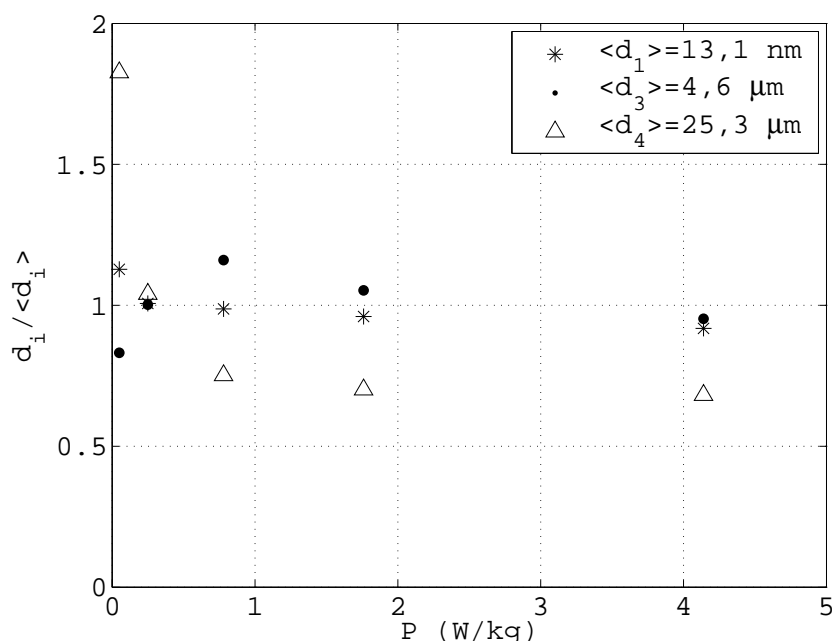


FIG. 1.7 – Diamètre adimensionné des différentes échelles ($d_1/\langle d_1 \rangle$, $d_3/\langle d_3 \rangle$, $d_4/\langle d_4 \rangle$) en fonction de la vitesse d'agitation.

Dans la suite de l'étude paramétrique, nous voulons obtenir la même morphologie d'agglomérats que ceux illustrés dans la figure 1.6a, ainsi qu'une suspension homogène dans le milieu réactionnel. Nous retenons donc une vitesse moyenne d'agitation de 700 tours par minute ($P=0,25$ W/kg) [Sessiecq-2000].

1.3.2 Influence du pH

Le rôle du pH est de faciliter la décomposition thermique de la thioacétamide sous l'effet de la température. Pour étudier l'effet du pH sur le produit final, nous avons réalisé des expériences en variant sa valeur entre 0,5 et 2,5, les autres paramètres sont maintenus constants : $[TAA]=0,1$ M , $[ZnSO_4]=0,025$ M, $P=0,25$ W/kg ($N=700$ rpm) et $T=80$ °C. Le tableau 1.5 englobe les résultats exploités partant de la première échelle à la quatrième échelle.

Référence	pH	d_1 (nm)	e_1 (%)	d_3 (μ m)	e_3 (%)	d_4 (μ m)	e_4 (%)
M8	0,5	38,6	7,0	1,5	7,7	21,8	14,6
M9	1,0	18,5	5,6	4,9	4,1	24,6	1,5
M10	1,5	13,1	7,0	4,7	6,0	26,7	24,9
M11	2,0	12,4	6,4	3,8	4,1	26,8	7,6
M12	2,5	11,8	8,8	2,7	5,6	27,8	16,8

TAB. 1.5 – Diamètre des différentes échelles de taille en fonction du pH.

La figure 1.8 traduit le tableau 1.5 sous une forme adimensionnée. On y constate que le pH a un effet sensible sur les plus petites échelles particulièrement à $pH < 1,5$. Le diamètre des cristallites est une fonction décroissante du pH. Le diamètre des sphères correspondant à la troisième l'échelle est une fonction croissante, puis décroissante du pH, alors que le diamètre des agglomérats de la quatrième échelle est une fonction légèrement croissante. Les erreurs relatives sont faibles, les résultats sont donc significatifs (tab. 1.5).

Le comportement au pH égal 0,5 semble original ; il est associé à une morphologie des agglomérats secondaires du type rose des sables (fig. 1.9a), les agglomérats primaires étant des feuillets composés des cristallites. Alors qu'à pH supérieur à celui-ci, l'agglomération des particules est nettement importante, plus particulièrement à un pH égal à 2,5, où ce dernier est proche du point isoélectrique de ZnS (3-5,5).

Dans ce cas, les agglomérats secondaires ont une structure plus compacte avec une porosité très faible (fig. 1.9b). La porosité de la deuxième et troisième échelles est une fonction décroissante du pH.

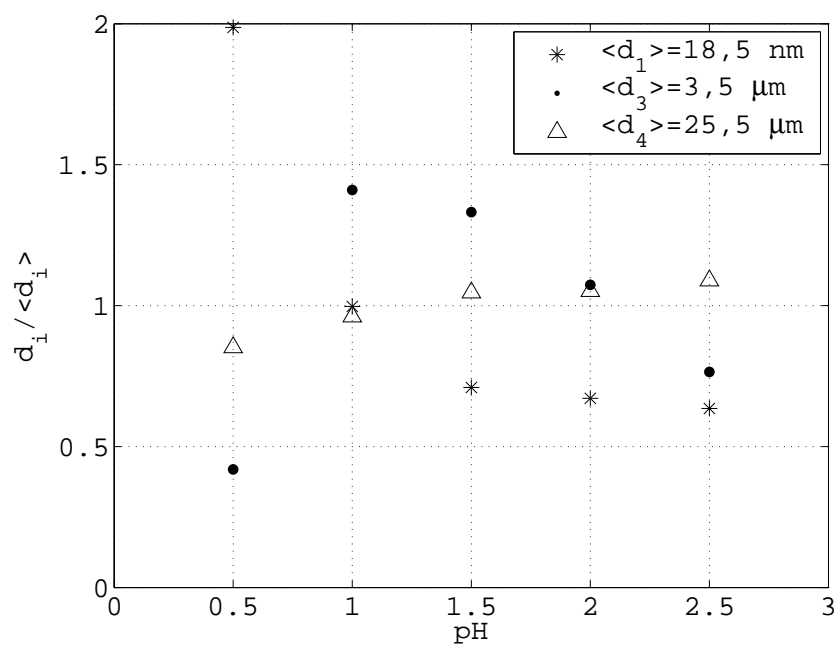
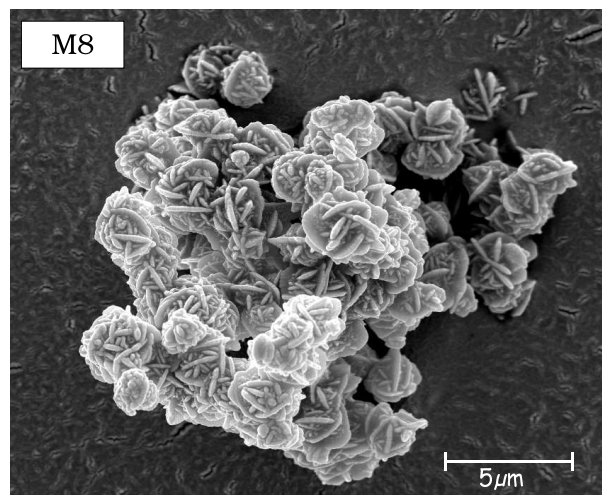
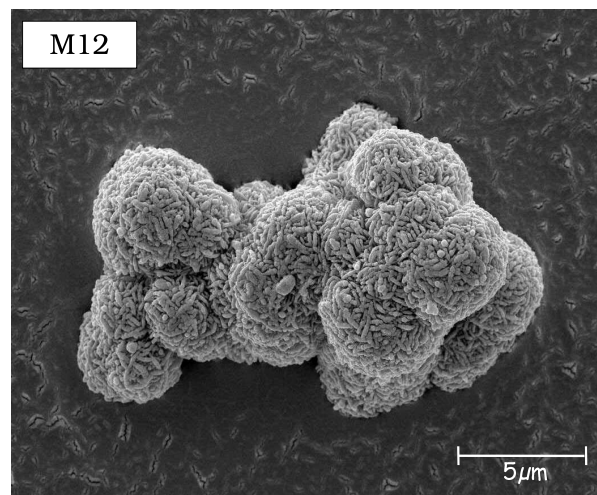


FIG. 1.8 – Diamètre adimensionné des différentes échelles ($d_1/\langle d_1 \rangle$, $d_3/\langle d_3 \rangle$, $d_4/\langle d_4 \rangle$) en fonction du pH.



a – pH=0,5



b – pH=2,5

FIG. 1.9 – Morphologie des agglomérats en fonction du pH.

1.3.3 Influence de la concentration

Dans cette section, la concentration en sulfate de zinc est maintenue constante à 0,025 mol/L ainsi que les autres paramètres opératoires ; pH=1,5, T=80 °C et V=700 trs/min. La concentration en thioacétamide a été variée dans une gamme de valeur comprise entre 0,025 et 0,4 mol/L.

Plusieurs auteurs ont étudié ce système en conservant une concentration constante en sulfate de zinc ; il semble que la concentration initiale en sulfate de zinc ne présente pas un grand effet sur la morphologie de ZnS . Nous gardons donc le rapport $[TAA]/[ZnSO_4]$ comme paramètre d'étude (tab. 1.6).

Référence	$\frac{[TAA]}{[ZnSO_4]}$	d_1 (nm)	e_1 (%)	d_3 (μm)	e_3 (%)	d_4 (μm)	e_4 (%)
M13	1	11,6	7,4	1,9	3,7	11,8	5,6
M14	2	11,5	6,0	3,4	4,5	14,1	3,7
M15	4	13,4	7,0	4,7	6,0	26,7	24,9
M16	8	14,5	5,5	5,2	4,7	28,5	9,7
M17	16	13,3	7,4	3,9	6,4	22,9	3,3

TAB. 1.6 – Diamètre des différentes échelles de taille en fonction du rapport de concentration.

Une bonne précision est obtenue au niveau de la première et de la troisième échelle. Les distributions granulométriques (quatrième échelle) ont une forme monomodale, et sont de plus en plus étroites quand la concentration augmente (résultats non montrés dans cette section).

Sur la figure 1.10, le diamètre adimensionné des différentes échelles est présenté en fonction du rapport $\frac{[TAA]}{[ZnSO_4]}$. On constate que la concentration en TAA a un effet significatif sur les échelles 3 et 4, particulièrement pour un faible excès en TAA par rapport au sulfate de zinc. Les diamètres correspondants sont des fonctions croissantes de $[TAA]$. Il est intéressant de noter que le comportement des échelles 3 et 4 sont identiques. Ceci montrerait, qu'en première approximation, le nombre d'agglomérats secondaires dans un agglomérat tertiaire et la morphologie globale de ce dernier ne dépendent pas du rapport $\frac{[TAA]}{[ZnSO_4]}$.

En ce qui concerne la morphologie des agglomérats obtenue, nous présentons deux images pour deux rapports de concentration respectivement égaux à 1 et 16. La texture fibreuse semble toujours la même avec une différence au niveau de la taille de l'échelle 2. La porosité des échelles 2 et 3 est une fonction décroissante de $[TAA]/[ZnSO_4]$ (fig. 1.11).

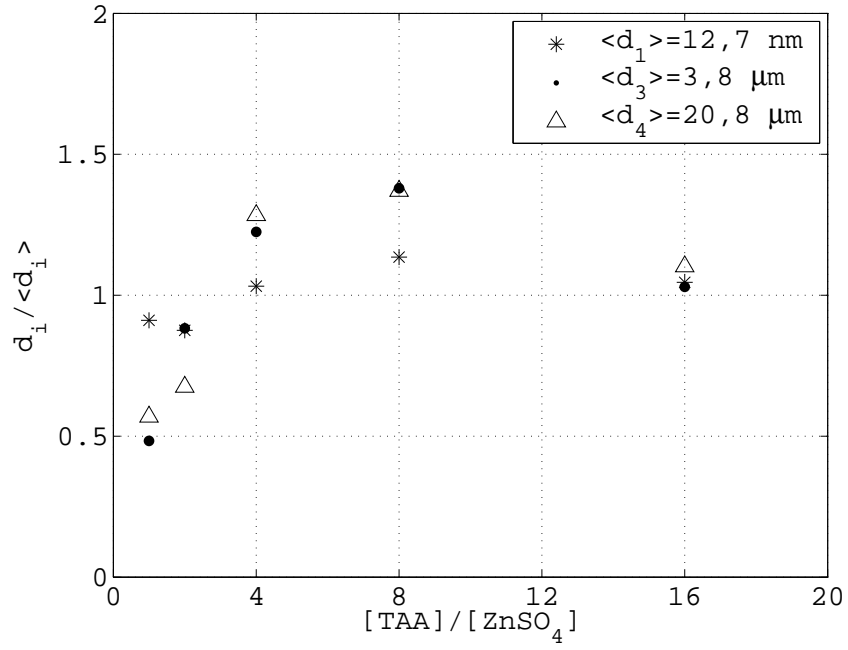
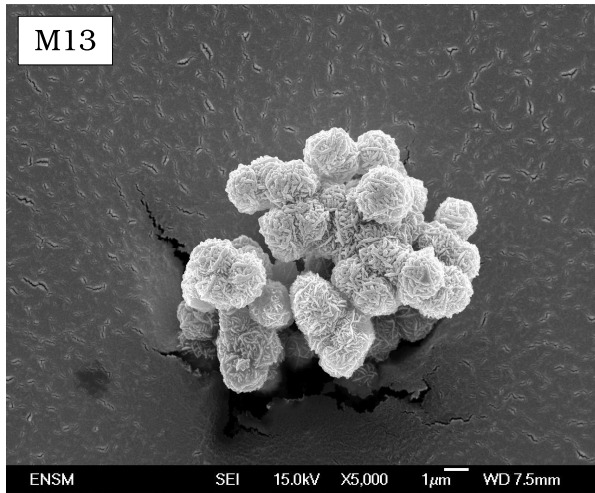
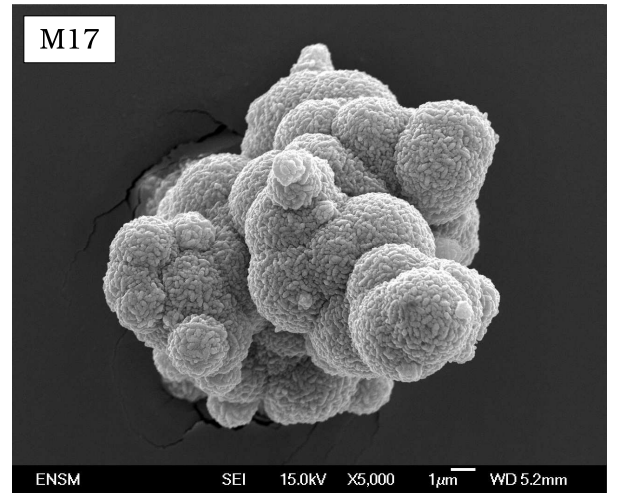


FIG. 1.10 – Diamètre adimensionné des différentes échelles ($d_1/\langle d_1 \rangle$, $d_3/\langle d_3 \rangle$, $d_4/\langle d_4 \rangle$) en fonction du rapport de concentration.



a – $[TAA]/[ZnSO_4]=1$



b – $[TAA]/[ZnSO_4]=16$

FIG. 1.11 – Morphologie des agglomérats en fonction du rapport de concentration.

1.3.4 Influence de la température

L'influence de la température est évoquée dans la littérature où la thioacétamide se décompose entre 60° et 90 °C. On fixe les paramètres opératoires à des valeurs constantes ; V=700 trs/min, pH=1,5, [TAA]=0,01 M et [ZnSO₄]=0,025 M. On fait varier la température dans une gamme comprise entre 65 et 90 °C avec un pas de 5 °C.

Les mesures enregistrées lors de ces expériences sont réunies dans le tableau 1.7.

Référence	T (°C)	d_1 (nm)	e_1 (%)	d_3 (μm)	e_3 (%)	d_4 (μm)	e_4 (%)
M18	65	9,0	9,5	1,3	4,2	15,4	2,5
M19	70	10,2	7,8	2,0	11,4	21,4	2,1
M20	75	11,5	4,7	3,1	3,6	23,8	24,9
M21	80	13,1	7,0	4,7	6,0	26,7	5,7
M22	90	19,2	5,1	5,6	4,9	34,8	7,8

TAB. 1.7 – Diamètre des différentes échelles de taille en fonction de la température.

La température a un effet sur toutes les échelles de taille (fig. 1.12). Le diamètre adimensionné par la moyenne des diamètres obtenus est montré en fonction de la température pour chaque échelle. Ces diamètres sont des fonctions croissantes de la température ; les différentes échelles de taille changent de la même façon avec la température de précipitation. Une relation homothétique est conservée quand on change la température. Nous constatons toujours que les erreurs relatives sont faibles.

La figure 1.13 montre deux types d'agglomérats obtenus à différentes températures. A une température T=65 °C, les agglomérats présentent une compacité importante des échelles 2 et 3 par rapport à ceux obtenus à T=90 °C. Cependant, la température reste un paramètre dont l'effet sur l'agglomération des différentes entités est difficile à interpréter.

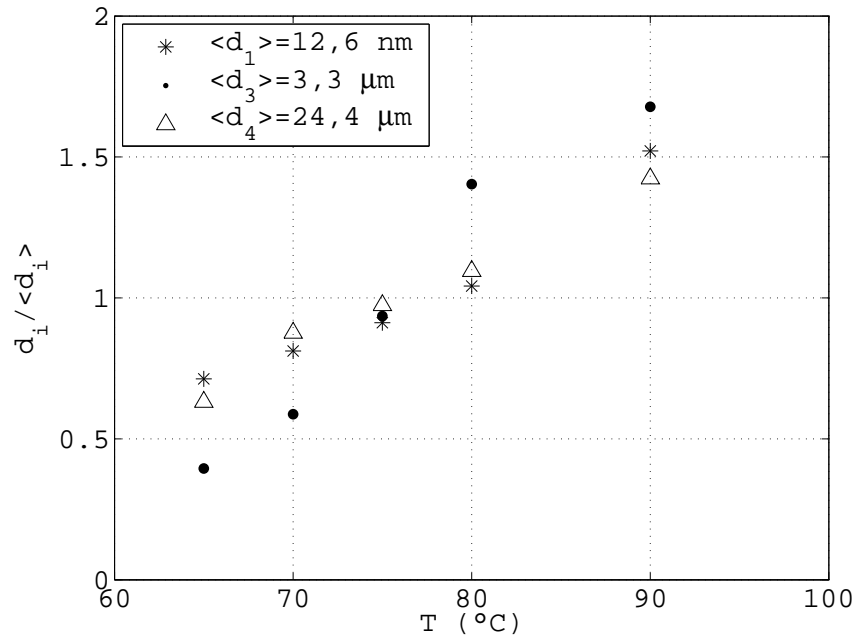
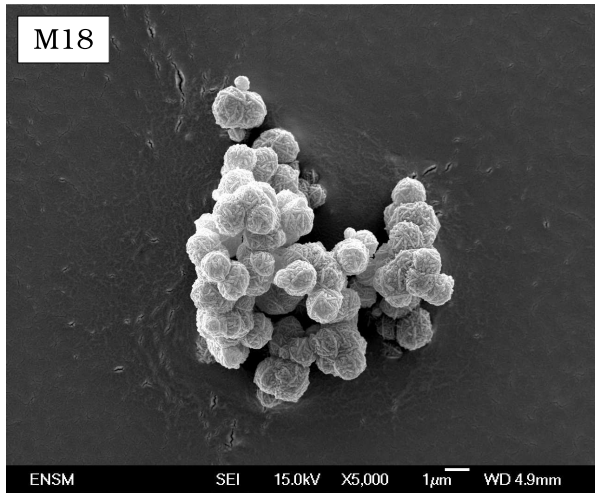
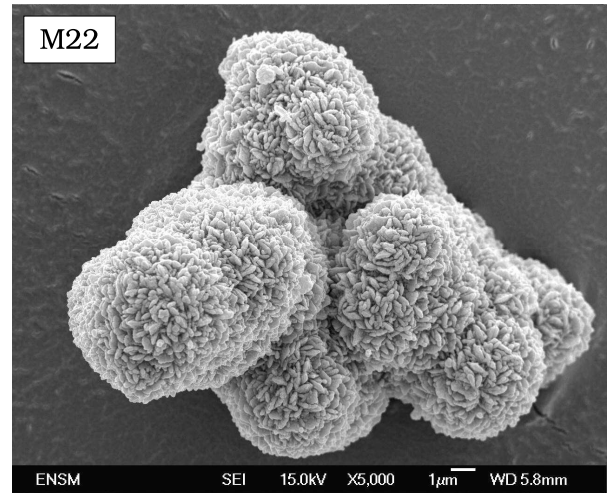


FIG. 1.12 – Diamètre adimensionné des différentes échelles ($d_1/\langle d_1 \rangle$, $d_3/\langle d_3 \rangle$, $d_4/\langle d_4 \rangle$) en fonction de la température.



a – T=65 °C



b – T=90 °C

FIG. 1.13 – Morphologie des agglomérats en fonction de la température.

1.3.5 Comparaison des effets des paramètres de contrôle sur le diamètre de cristallites et agglomérats

La comparaison est relative au diamètre des cristallites (échelle 1), à celui des sphères de l'échelle intermédiaire (échelle 3) et au diamètre volumique moyen $D[v, 50]$ de la grande échelle (échelle 4). La taille de l'échelle 2 n'est pas accessible, vu sa difficulté de mesure.

Le tableau 1.8 présente l'effet des paramètres opératoires sur ces diamètres moyens. Un effet important sur le diamètre, c'est à dire couvrant tout l'intervalle observé est indiqué par (+++). Un faible effet (+) est relatif à une variation visible du diamètre, mais excédant de peu les barres d'incertitudes. Un effet moyen est indiqué par (++).

Échelle	pH	[TAA]	T	N
I	+++	+	++	+
III	+++	++	+++	+
IV	+	++	+++	+++

TAB. 1.8 – Effet des paramètres (pH, [TAA], T et N) sur le diamètre de cristallites et agglomérats.

Rappelons qu'il est observé quatre échelles de taille. La vitesse d'agitation et le pH ont un effet respectivement sur la plus grande et les plus petites des échelles de taille. La concentration en thioacétamide a un effet sur les échelles les plus grandes. La température a, quant à elle, un effet sur toutes les échelles de taille.

1.4 Discussion et conclusion

La précipitation homogène du sulfure de zinc conduit à la formation d'agglomérats, dans lesquels on peut distinguer quatre échelles. L'interprétation quantitative des résultats de ce chapitre nécessite des données expérimentales supplémentaires, concernant en particulier la cinétique de décomposition de la thioacétamide.

En absence de ces données, quelques éléments semi-quantitatifs d'interprétation peuvent être proposés. Il convient préalablement de rappeler les conditions de précipitation et les effets bien connus des paramètres opératoires.

- La concentration initiale en ion zinc est la même, quelle que soit l'expérience.
- La thioacétamide (TAA), libérant les ions sulfures, est la source de la sursaturation. Plus grandes sont la température, la concentration en ion H_3O^+ , la concentration initiale en TAA , plus rapide est l'apparition des ions sulfures.
- une concentration initiale en TAA plus grande conduit à une augmentation de la sursaturation pour un même temps, et donc de la vitesse de germination et de croissance.
- la température favorise la solubilité du ZnS , donc conduit à une diminution de la sursaturation. Cependant, la température et la sursaturation intervenant sous la forme $T^3 \ln^2(S)$ dans l'expression de la vitesse de germination, cette dernière augmente avec la température. Il en est de même pour la vitesse de croissance.
- La concentration en ion H_3O^+ influe sur les équilibres acido-basiques $S^{2-} / HS^- / H_2S$. Plus faible est le pH, plus faible est la concentration en S^{2-} , plus grande est la quantité de H_2S transférée au ciel gazeux. Elle favorise la solubilité du sulfure de zinc.
- la vitesse d'agitation est le paramètre choisi pour modifier la turbulence de la suspension. Les échelles de taille de cette dernière (cascade tourbillonnaire), ainsi que l'échelle de Batchelor (qui correspond à l'égalité des vitesses d'agglomération précinétique et orthocinétique), indiquent que seules les particules dont la taille est supérieure à environ $0,2 \mu m$ seront sensibles à la vitesse d'agitation.

L'interprétation ci-dessous repose sur des échantillons prélevés après un temps de synthèse fixé. La précipitation n'est donc pas forcément parvenue à son terme. Les expériences décrites dans ce chapitre nous conduisent aux conclusions suivantes :

- La vitesse d'agitation n'a un effet notable que sur l'échelle la plus grande. La taille de la quatrième échelle est donc imposée par l'hydrodynamique du milieu. Elle est légèrement inférieure à l'échelle de Kolmogorov. Cette dernière est associée soit à une efficacité d'agglomération nulle, soit à une fragmentation intense due à un changement de régime hydrodynamique.

Il semble donc que l'agglomérat final a la taille de l'échelle de Kolmogorov et que la cohésion de particules plus grandes est insuffisante pour les maintenir intactes dans un environnement plus contraint.

- La température ayant le même effet sur les quatre échelles, c-à-d un grandissement homothétique de toutes les échelles, il est probable que les quatre échelles soient présentes dès le début de la précipitation. Quand la température augmente, la libération des ions sulfures, et donc l'augmentation de sursaturation, sont plus rapides ; en conséquence, germination et surtout croissance sont plus rapides. Les cristallites, qui correspondent à l'échelle 1, sont probablement des germes qui ont subi un début de croissance.

Il semble que la germination du ZnS dans ces conditions opératoires soit moins sensible aux paramètres physicochimiques que la croissance. Nous supposons désormais pour simplifier que la vitesse de germination dépend peu des paramètres physico-chimiques (T, pH ...).

- Le pH a un effet important et complexe. Quand le pH est élevé (pH = 2,5), la vitesse d'apparition des ions sulfures est faible, la croissance est donc faible. Les échelles 1, 2 et 3 sont petites. Quand le pH est faible (pH = 0,5), la vitesse d'apparition des sulfures est élevée, la croissance de l'échelle 1 est donc rapide. La solubilité étant élevée, la croissance s'arrête rapidement conduisant à une échelle 3 petite. Pour des pH intermédiaires, l'apparition assez rapide de la sursaturation et une faible solubilité conduisent à des échelles 1, 2 et 3 assez grandes.
- Un excès de thioacétamide (par rapport à la stoechiométrie) conduit à une sursaturation et donc à une vitesse de croissance plus grandes. Ceci est observé pour les échelles 3 et 4. Il est, cependant étonnant, de constater une relative invariance de taille pour l'échelle 1.

Le comportement des quatre échelles n'est pas indépendant. On pourrait penser que la morphologie multiéchelle est créée dès le début de la précipitation et ne serait donc pas la conséquence d'agglomérations successives. La complexité des effets des paramètres opératoires sur la précipitation ne permet pas d'être catégorique à l'issue de ce chapitre. On peut envisager un autre point de vue, basé sur des agglomérations successives, dont les éléments de compréhension sont les suivants :

- tant que les particules solides sont plus petites que l'échelle de Batchelor, leur vitesse d'agglomération est peu dépendante de la taille (agglomération Brownienne),
- au-dessus de l'échelle de Batchelor ($\lambda_B=200$ nm environ), le régime d'agglomération change et la vitesse du processus devient proportionnelle au cube de la taille des particules et agglomérats, c'est-à-dire beaucoup plus grande (agglomération laminaire).

En considérant la succession dans le temps des étapes de germination-croissance, agglomération Brownienne, puis laminaire, David et al. ont rendu compte de la morphologie triple d'agglomérats de zéolithe [David-2003]. Par analogie avec cette approche, la morphologie quadruple observée pour les agglomérats de sulfure de zinc pourrait impliquer les trois étapes d'agglomération suivantes précédées de l'étape de germination-croissance (fig. 1.14).

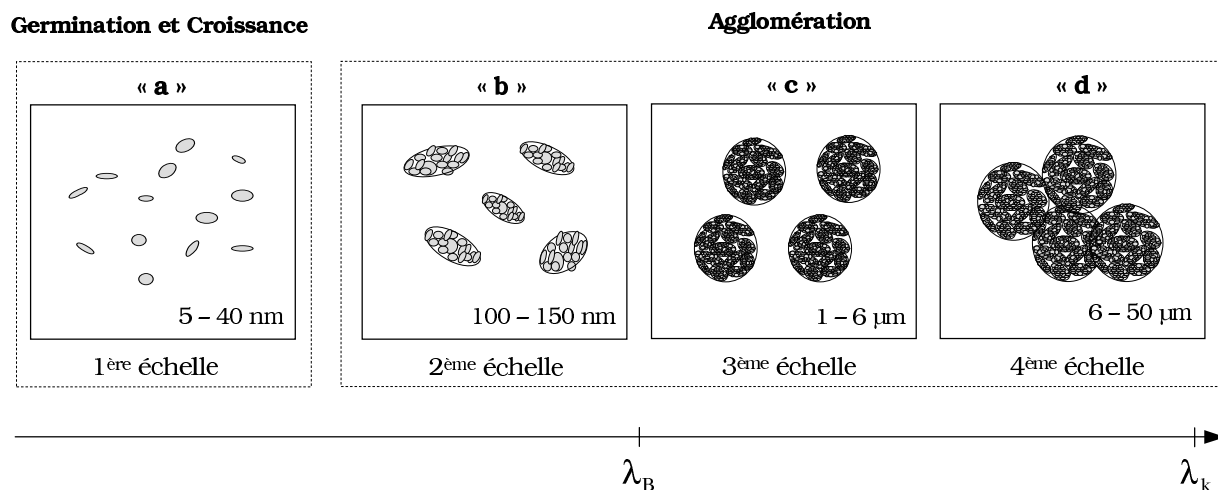


FIG. 1.14 – Agglomérats multi-échelles ; (a) cristallites, (b) agglomérats primaires, (c) agglomérats secondaires, (d) agglomérats tertiaires.

La simple hydrodynamique ne permet pas d'envisager deux transitions pouvant conduire à trois étapes d'agglomération différentes. Il est probable qu'une des structures d'agglomérats observées soit également due à un phénomène lié à la chimie du système. L'hydrodynamique ne permet pas non plus d'expliquer la géométrie des différentes échelles.

Le chapitre suivant sera consacré à l'étude quantitative de l'effet du paramètre le plus intrigant : **le pH**.

Les techniques de mesure de cinétiques de précipitation en réacteur continu parfaitement agité sont bien connues et décrites par de nombreux auteurs. Leur mise en œuvre est difficile et coûteuse. Dans notre cas, comme la précipitation se fait dans un réacteur fermé et parfaitement agité, il est possible de faire des mesures simples de suivi des différentes espèces chimiques.

Le but de cette étude est de réaliser une série d'expériences pour mesurer in-situ et en continu les concentrations en ions : la production et la disparition des ions sulfure libérés par la décomposition thermique de la thioacetamide, la consommation des ions zinc et l'évolution de la sursaturation relative au produit précipité ZnS.

2

Comportement dynamique de la précipitation homogène de ZnS

– Evolution des concentrations et de la sursaturation

L'exploitation des mesures de conductivité nécessite la prise en compte de la température (variable et élevée). Pour ce faire, nous avons choisi de ne pas utiliser directement les équations habituelles (voir chapitre bibliographique : aspect cinétique) pour calculer les concentrations ioniques, mais d'utiliser la méthodologie expérimentale suivante ; pour un même profil de température, la conductivité sera enregistrée pour différentes configurations allant du plus simple « HNO_3 seul » au plus complexe « $\text{TAA} + \text{ZnSO}_4 + \text{HNO}_3$ ». Ceci explique l'organisation de ce chapitre expérimental.

Il faut garder en mémoire que les constantes d'équilibre (produit ionique, constantes d'acidité) dépendent de la température. Par souci de clarté, les courbes de pH seront présentées sous la forme de la valeur brute du potentiel ΔE d'électrode ou encore la force électromotrice (dont est issue la valeur du pH par l'équation de Nernst).

Les concentrations initiales des entités chimiques dans ces différentes expériences seront toujours celles du système complet « $\text{TAA} + \text{ZnSO}_4 + \text{HNO}_3$ ».

On dispose des mesures :

- **Dans le réacteur R1** : de la température, de la conductivité, du pH et de la turbidité,
- **Dans le réacteur R2** : de la température, de la conductivité, du pH et de la concentration en ion sulfure par l'électrode spécifique.

2.1 Expériences préliminaires (réacteur R1)

2.1.1 HNO₃ seul

La mesure du pH, étant réalisée sur une large gamme de température, nécessite de revenir sur le fonctionnement d'une électrode de pH. La choisir pour une meilleure application, l'étalonner et la maintenir dans les conditions optimales passent par la compréhension du fonctionnement du système de l'électrode de pH.

2.1.1.1 Etude de la force électromotrice

En utilisant les équations 2.3 et 2.1 (voir page 45), nous écrivons la force électromotrice par la formule suivante :

$$\Delta E = \underbrace{\left[\frac{2,3RT}{F} \log(\gamma_{H^+} \cdot \frac{a_{Cl^-}}{2a_{H^+}}) - E_{Ag/AgCl/Cl^-}^0 \right]}_{E^0(T) : \text{potentiel standard}} + \frac{2,3RT}{F} \log(C) \quad (2.1)$$

γ_{H^+} est le coefficient d'activité correspondant aux ions H_3O^+ en solution.

On pose : $k = \frac{2,3RT}{F}$ et $C=[H^+]$. L'équation 2.1 s'écrit en fonction de la température, car le terme entre crochets dépend très peu de C dans notre cas :

$$\Delta E(T) = E^0(T) + k \log(C) \quad (2.2)$$

Expérimentalement, on mesure aux bornes de l'électrode combinée une différence de potentiel $\Delta E = (E - E_{\text{réf}}) > 0$. Elle obéit à la relation :

$$\Delta E = a + b \log(C) \quad (2.3)$$

Dans le cas où l'électrode est parfaite, le coefficient « b » obéit à l'équation de Nernst et est égal à k .

a/ Réalisation expérimentale

On dispose d'une solution d'acide nitrique à 14,55 mol/l et d'un pH-mètre. Par des dilutions successives et précises, on mesure la différence de potentiel d'une solution de concentration connue en ion H_3O^+ . Ensuite, la solution est transférée dans un réacteur où la température de la solution et la vitesse d'agitation sont maintenues constantes respectivement à 80 °C et à 700 trs/min. Ainsi nous obtenons les résultats suivants : tableau 2.1.

[HNO ₃] / T	25 °C	40 °C	60 °C	80 °C
0,3162 M	0,3478	0,3697	0,3932	0,4102
0,1000 M	0,3245	0,3434	0,3650	0,3808
0,0316 M	0,2978	0,3166	0,3362	0,3508
0,0032 M	0,2427	0,2569	0,2708	0,2841

TAB. 2.1 – Différence de potentiel (Volt) en fonction de la concentration et de la température.

Pour chaque température, on trace la courbe $\Delta E = f(-\log(C))$ (fig. 2.1). Cette courbe possède une partie linéaire qui servira à étalonner le voltmètre en pH-mètre, c'est à dire à mesurer les paramètres a et b de l'équation 2.3. Nous nommons (par abus de langage) pH la grandeur $-\log(C)$, où C est le nombre de mole initial d'acide fort (acide nitrique) ajouté divisé par le volume total de solution aqueuse.

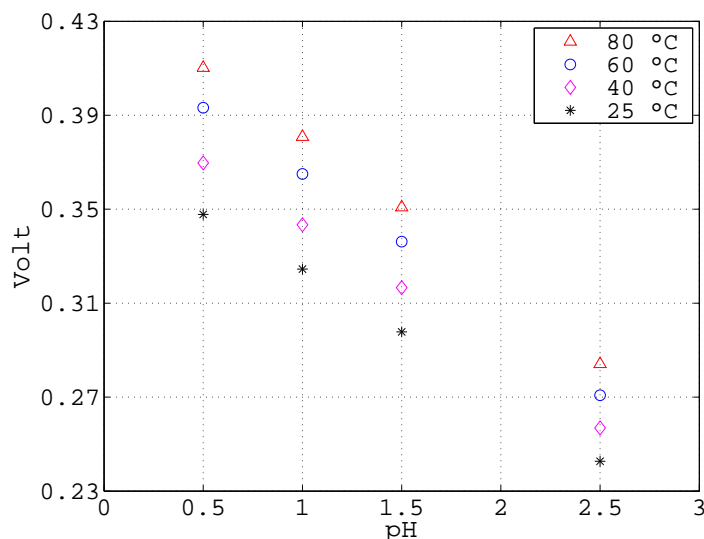


FIG. 2.1 – La force électromotrice en fonction du $-\log(C)$.

b/ Vérification de l'électrode

La vérification de l'équation de Nernst pour une électrode repose sur la comparaison entre $k(T)$ et $b(T)$. Il s'agit de calculer l'écart $\%Td=100(\frac{k-b}{k})$, les valeurs calculées pour chaque température sont énumérées dans le tableau ci-dessous (tab. 2.2). Les pentes obtenues possèdent 9% d'écart par rapport à l'idéalité. Les résultats expérimentaux obtenus par cette électrode en tiendront compte.

T (°C)	b	k	%Td
25	0,053	0,059	10,3
40	0,057	0,062	08,2
60	0,061	0,066	07,7
80	0,063	0,070	10,0

TAB. 2.2 – Ecart entre les coefficients directeurs k et b .

c/ Effet de la température sur la force électromotrice

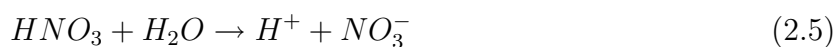
La température influence la mesure de la force électromotrice (f.e.m) par ses effets tant sur l'électrode que sur la solution à analyser. Côté électrode, ce sont les potentiels internes à l'électrode qui sont concernés. Pour la solution, ce sont les équilibres chimiques qui sont modifiés dus aux variations des constantes de dissociation ; notamment celles de l'eau [Arigon-2005a] [Kohlmann-2003]. Les isothermes de la figure 2.1 passent par le point ($-\log(C)=7,0$; $\Delta E=0$ mV) de l'électrode. Finalement, la relation entre la force électromotrice et la température est :

$$\Delta E_{C,T} = \alpha + \beta T + \frac{2,3RT}{F} \log(C) \quad (2.4)$$

Où $a(T)$ est une fonction linéaire de la température ; $a(T) = \alpha + \beta T$ avec $\alpha = -0,0119$ et $\beta = 0,0013$.

2.1.1.2 Etude de la conductivité

Le caractère conducteur d'une solution d'acide nitrique est dû aux ions produits par la réaction de l'acide nitrique avec l'eau :



La conductivité de la solution d'acide nitrique σ_{an} s'exprime par :

$$\sigma_{an} = \lambda_{H^+} \cdot [H^+] + \lambda_{NO_3^-} \cdot [NO_3^-] \quad (2.6)$$

On considère que la réaction est totale ($C \leq 0,4M$) [Guenais-2000], la concentration en ions hydronium est égale à la concentration en ions nitrate, l'équation 2.6 devient :

$$\sigma_{an} = \Lambda_{(H^+, NO_3^-)} \cdot [HNO_3] \quad (2.7)$$

Pour pouvoir comparer les mesures obtenues à différentes températures, les conductivités sont ramenées à une température de référence de 25 °C et sont corrigées en utilisant un coefficient de température θ défini par [Notice-XE100] :

$$\theta = 100 \frac{\sigma_T - \sigma_{25}}{(T - 25)\sigma_{25}} \quad \text{en } \%/^{\circ}\text{C} \quad (2.8)$$

Généralement, l'eau ultrapure a un coefficient de température de 5,2 %/°C tandis que celui des sels ioniques est autour de 2 %/°C. Les acides, les bases et les solutions salines concentrées sont à un niveau plus bas, environ 1,5 %/°C.

La figure 2.2 montre que la conductivité d'une solution d'acide nitrique est sensible à la température. θ est en moyenne égal à 1,3 %/°C pour des valeurs élevées en température et en concentration.

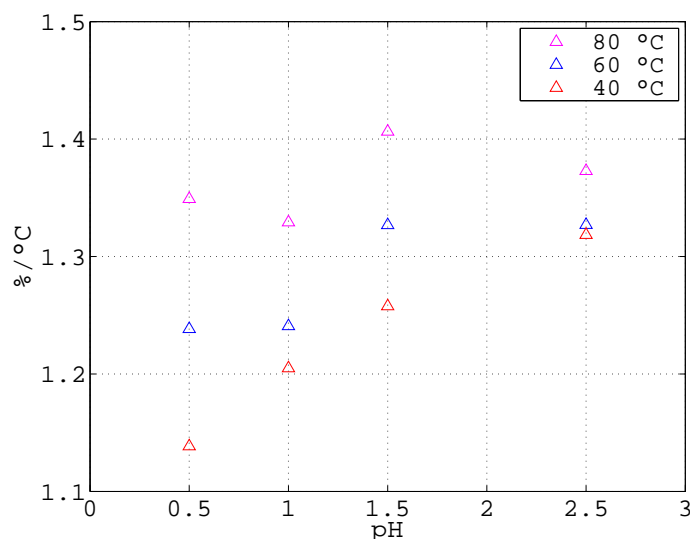


FIG. 2.2 – Coefficient de température en fonction du pH.

a/La conductivité molaire à dilution infinie

La conductivité molaire est tracée en fonction de la racine carrée de $[H^+]$ pour chaque valeur de T . Etant donné que la solution de HNO_3 est un électrolyte fort, la variation de $\Lambda_{(H^+,NO_3^-)}$ en fonction de \sqrt{C} est linéaire jusqu'à des concentration de l'ordre de 0,1 M.

A dilution infinie, la conductivité molaire tend vers une valeur limite, $\Lambda_{(H^+,NO_3^-)}^0$, qui peut être déterminée par extrapolation de la courbe expérimentale à une concentration nulle (fig. 2.3).

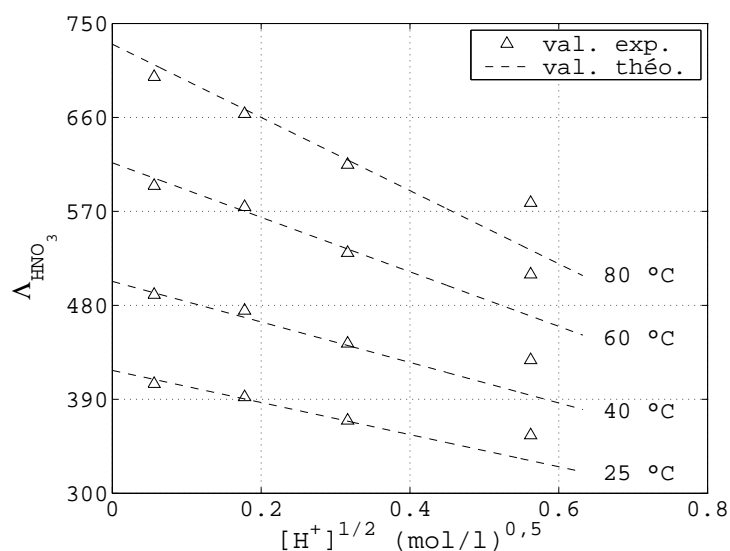


FIG. 2.3 – Conductivité molaire ($S.cm^2.mol^{-1}$) en fonction de la racine carrée de $[H^+]$.

Le tableau 2.3 récapitule les valeurs de la conductivité molaire à dilution infinie obtenues par la littérature et les expériences en fonction de la température [Stokes-1959]. Ainsi, les résultats obtenus valident notre procédure expérimentale.

T (°C)	Λ^0 (théorique)	Λ^0 (expérimentale)
25	417,7	406,9
40	502,9	486,1
60	616,5	589,5
80	730,2	709,8

TAB. 2.3 – Conductivité molaire à dilution infinie ($S.cm^2.mol^{-1}$) en fonction de la température.

b/La conductivité molaire en fonction de la température

Pour vérifier ces résultats expérimentaux, nous faisons appel à l'équation d'Onsager afin de calculer la conductivité molaire de l'acide nitrique en fonction de la température et de la concentration (Annexe D). Une bonne approximation a été obtenue en comparant nos résultats expérimentaux à ceux du modèle (fig. 2.4).

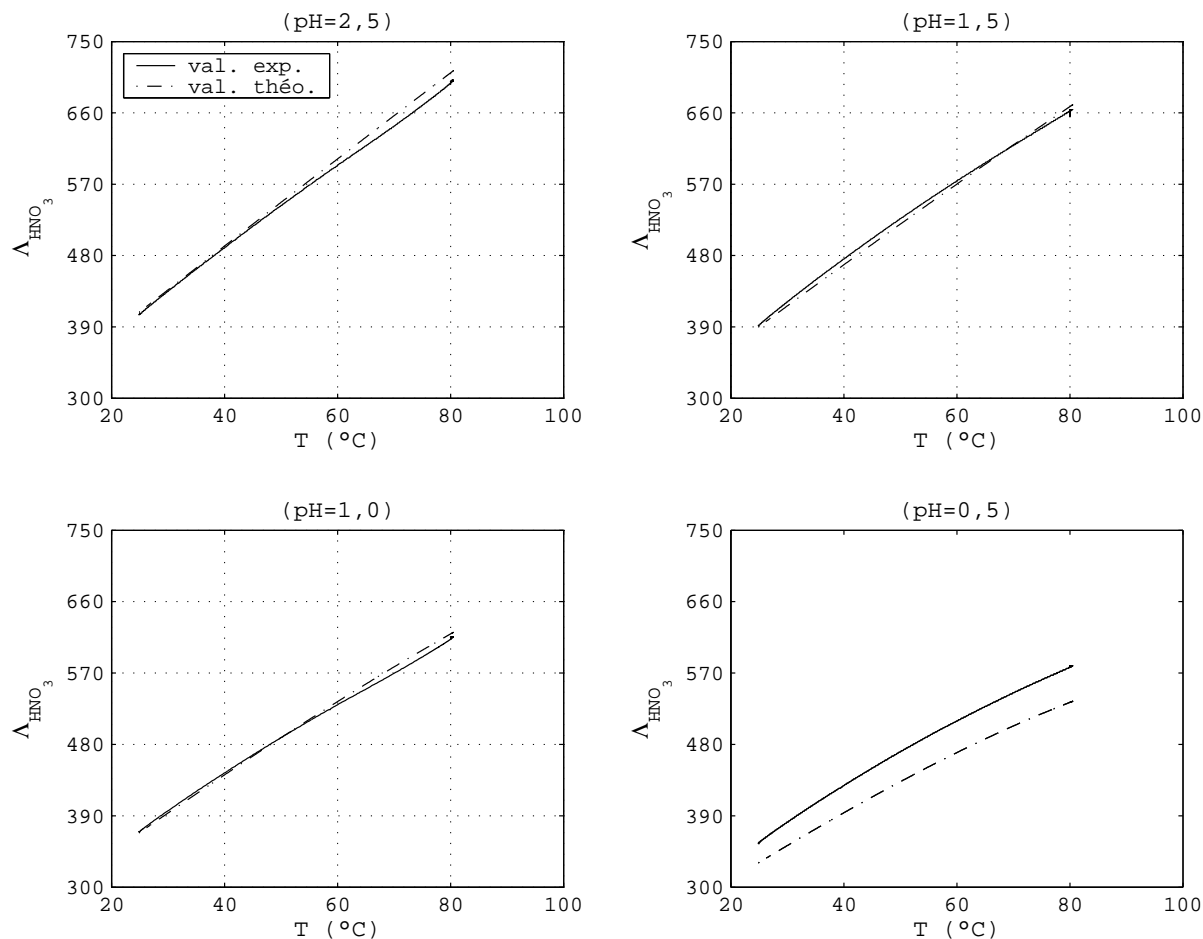


FIG. 2.4 – Conductivité molaire ($\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$) en fonction de la température.

2.1.2 H_2SO_4 seul

En milieu très acide, les ions sulfates provenant du sulfate de zinc participent de façon significative aux équilibres acido-basiques. Nous désirons examiner l'effet de la température sur la dissociation de l'acide sulfurique dans l'eau, c'est-à-dire la constante d'équilibre K_a du couple $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ en fonction de la température dans la solution de mesure.

Le protocole expérimental consiste à préparer une solution à concentration prédéterminée en H_2SO_4 (0,01 et 0,1 molaire), l'injecter dans le réacteur puis la porter à $T=80\text{ }^\circ\text{C}$ en maintenant une vitesse d'agitation constante égale à 700 trs/min. L'acide sulfurique est un acide fort, sa décomposition thermique passe par deux étapes :

La première étape, l'acide sulfurique a une affinité pour l'eau et la réaction qui s'ensuit est caractérisée par un $pK_{a1}=-4,0$ à $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ [Charlot-1974], on considère donc sa dissociation totale dans la solution :



La deuxième étape est une réaction type monoacide faible donnée par la réaction suivante, avec un $pK_{a2}=2,0$ à $T=25\text{ }^\circ\text{C}$:



Le traitement quantitatif de ces réactions permet d'identifier les ions engendrés par la dissociation plus au moins complète de HSO_4^- , ces ions étant en équilibre avec les formes non dissociées (éq. 2.11). En outre, le bilan des masses des solutés dissous est conservatif (éq. 2.12). Enfin, la solution reste électriquement neutre (éq. 2.13). C'est donc sur ces conditions que nous allons nous baser pour établir les relations, qui nous permettent de calculer la constante apparente K'_a . Les trois conditions dont il faut tenir compte prennent alors les formes suivantes :

a/ Equilibres

$$K'_a = \frac{K_a}{\gamma_{\text{éq}}} = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} \quad (2.11)$$

Où $\gamma_{\text{éq}} = \frac{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{SO_4^{2-}}}{\gamma_{HSO_4^-}}$ et K_a est la constante d'équilibre thermodynamique, ou constante vraie.

b/ Bilan des masses

$$C_a = [HSO_4^-]_{\text{total}} = [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}] \quad (2.12)$$

c/ Electroneutralité

Puisque on se trouve dans un milieu acide, la valeur de $[OH^-]$ est négligeable par rapport à celle de $[H^+]$.

$$[H^+] = [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}] \quad (2.13)$$

D'après les expressions 2.12 et 2.13, l'équation 2.11 prend la forme simplifiée :

$$K'_a = \frac{[H^+]([H^+] - C_a)}{2C_a - [H^+]} \quad (2.14)$$

d/ Représentation graphique

Les mesures potentiométriques de $[H^+]$ à partir de la droite d'étalonnage (éq. 2.4) permet de calculer les valeurs de K'_a . Pour comparaison, nous traçons dans la même figure (fig. 2.5a) les deux constantes K_a et K'_a (éq. 2.14 et 2.15) en fonction de la température, sachant que K_a est donnée par la formule suivante [Pascal-1991],

$$\log K_a = -\frac{475,14}{T} + 5,0435 - 0,018222T \quad (T \text{ en } K) \quad (2.15)$$

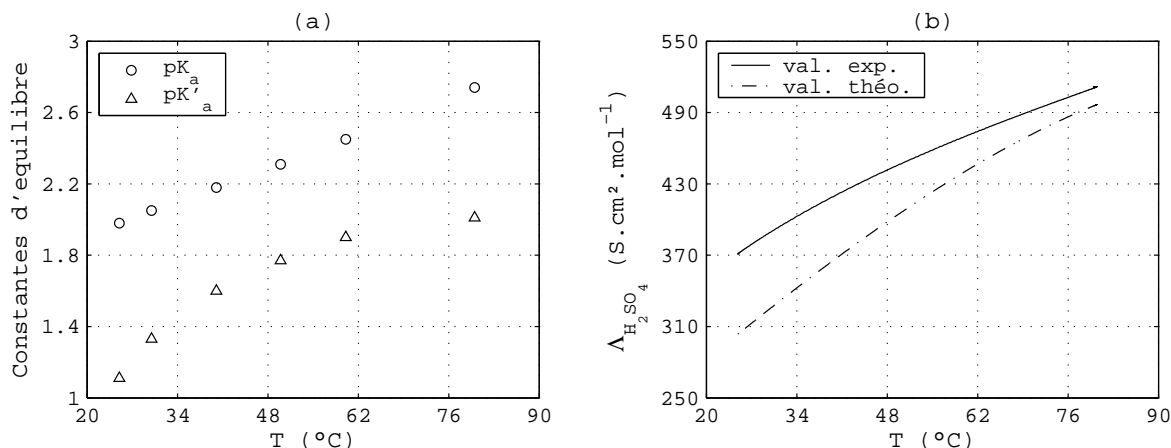


FIG. 2.5 – (a) Constantes d'équilibre, (b) conductivité molaire de HSO_4^- en fonction de la température, $[H_2SO_4]=0,1$ M.

Les courbes de pK_a et pK'_a ont la même tendance, leur écart est justifié en partie par le coefficient d'activité des ions en solution ($\gamma_{\text{éq}}$ varie entre 0,13 et 0,28).

La figure 2.5b tracée à partir de 0,1 M représente la variation de la conductivité molaire de l'acide sulfurique en fonction de la température. Elle est obtenue par nos résultats expérimentaux et en utilisant l'équation d'Onsager (Annexe D). Bien que nous ayons pris en considération la constante d'équilibre dans les calculs, on observe un écart entre ces deux courbes. L'influence du coefficient d'activité est donc confirmée.

2.1.3 $ZnSO_4 + HNO_3$

2.1.3.1 Etude de la force électromotrice

Nous avons étudié un mélange de solutions entre l'acide nitrique et le sulfate de zinc. Cela nous permettra de décrire l'effet de l'équilibre HSO_4^-/SO_4^{2-} sur la force électromotrice.

La concentration en $ZnSO_4$ est toujours la même et égale à 0,025 mol/l, alors que la concentration initiale en H^+ prend des valeurs entre 0,0032 et 0,3162 M en maintenant la température constante (à la valeur choisie 25, 40, 60 et 80 °C) et la vitesse d'agitation à 700 trs/min. La figure 2.6 représente la concentration consommée en H^+ (par les ions SO_4^{2-} en présence de $ZnSO_4$) en fonction de la concentration initiale en H^+ (qui provient de HNO_3) pour différentes températures. La consommation des ions H^+ est exprimée par la formule suivante :

$$[H^+]_c = [H^+]_{initiale} - [H^+]_{finale} \quad (2.16)$$

Ces figures sont obtenues en utilisant les interprétations des plans d'expériences par la méthode de Taguchi (Annexe B). On désigne par les chiffres de 1 à 4, les niveaux que prennent la température (25, 40, 60 et 80 °C) et la concentration (0,0032, 0,0316, 0,1000 et 0,3162 mol/L).

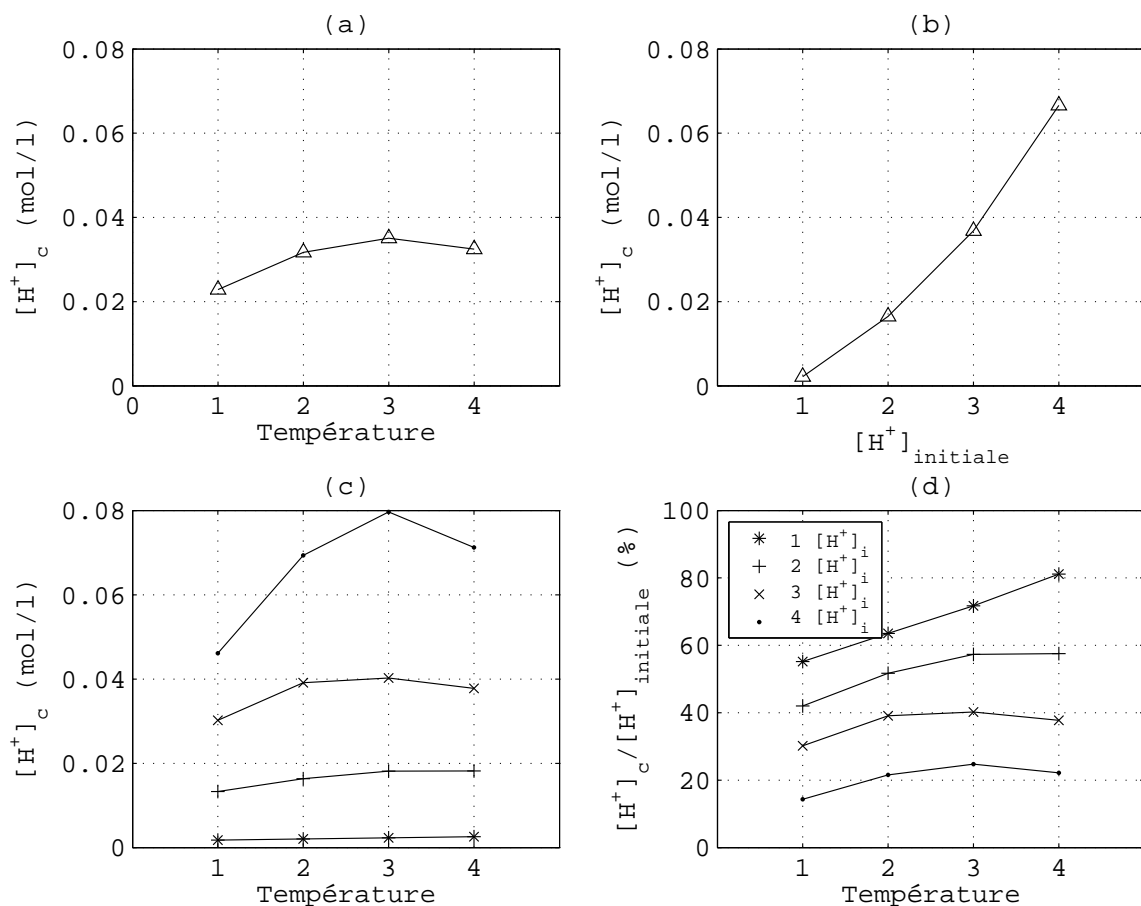


FIG. 2.6 – (a) et (b) Effet moyen de la température et de la concentration sur la formation des ions HSO_4^- , (c) et (d) Effet de l'interaction entre la température et la concentration.

Il est évident que la présence des ions sulfate SO_4^{2-} entraîne la formation des ions HSO_4^- et la consommation de H^+ . L'augmentation de $[H^+]$ initiale présente un effet important sur la formation de HSO_4^- . La figure 2.6d mesure l'importance de la perturbation causée par les ions SO_4^{2-} sur la concentration réelle en H_3O^+ . Plus le pH est élevé, plus grande est cette perturbation. Les courbes de la figure 2.6d sont quasiment parallèles ; il n'y a donc pas d'effet d'interaction entre la température et la concentration sur la formation de HSO_4^- .

2.1.3.2 Etude de la conductivité

De la même manière, on veut étudier l'influence de l'équilibre HSO_4^-/SO_4^{2-} sur la conductivité de la solution. Pour illustrer cette influence, nous représentons sur la même figure 2.7 la conductivité d'une solution d'acide nitrique seul puis mélangée avec le sulfate de zinc en fonction du temps.

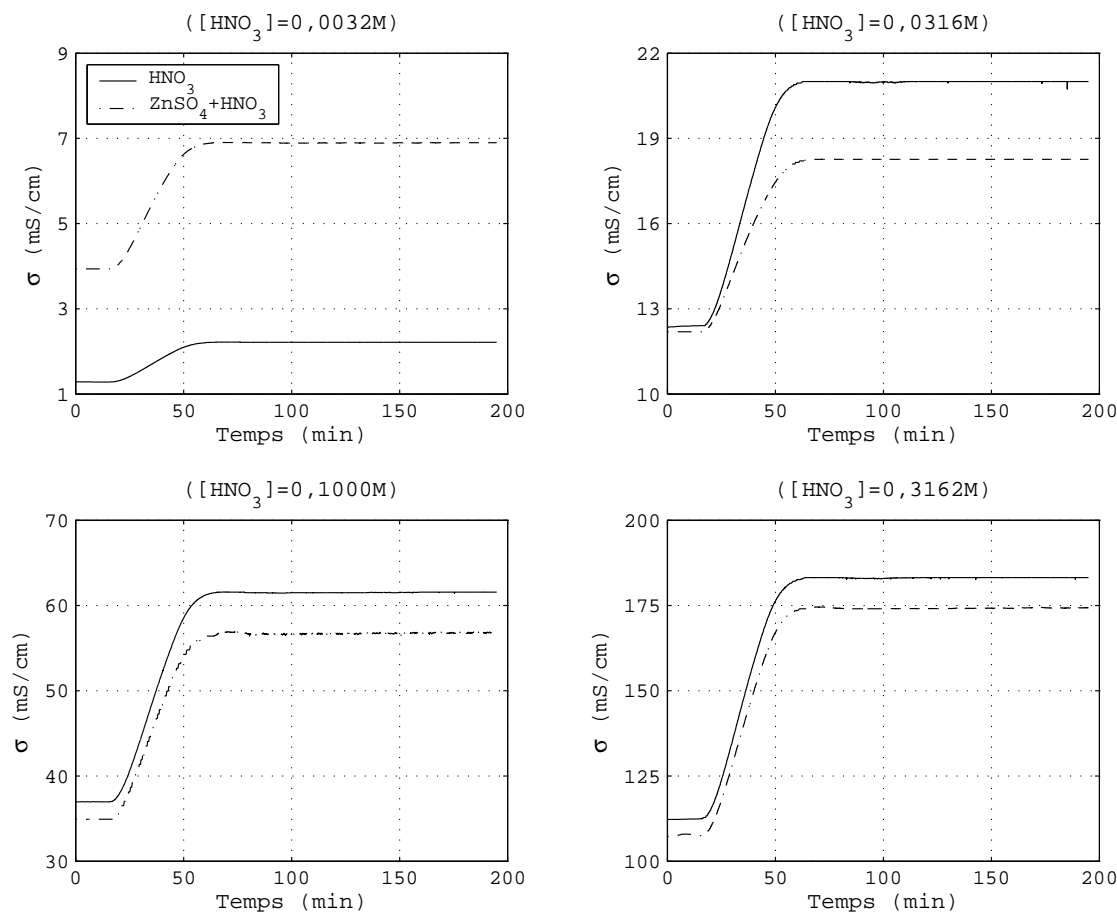


FIG. 2.7 – Conductivité du mélange de solutions d'acide nitrique et de sulfate de zinc en fonction du temps.

Quand la température atteint les 80 °C (vers t=55 min), la conductivité se stabilise en fonction du temps. Un écart apparaît entre les deux courbes quelle que soit la température. La présence de $ZnSO_4$ conduit d'une part à l'apport de Zn^{2+} peu mobile et d'autre part au remplacement des ions H_3O^+ très mobile par HSO_4^- peu mobile. Les courbes de conductivité (fig. 2.7) sont interprétées en considérant ces effets antagonistes.

Nous allons réaliser dans les paragraphes suivants une étude de la décomposition de la TAA seule suivie de celle de la décomposition de la TAA en présence de $ZnSO_4$. Il faudra garder à l'esprit l'effet perturbant des ions sulfate sur le pH et la conductivité.

2.2 Décomposition de TAA seul (TAA+HNO3)

L'objectif de l'étude préliminaire de la décomposition thermique de la thioacétamide est d'en vérifier la cinétique, et de procéder à une analyse chimique plus complète pour contrôler ce système réactionnel complexe.

2.2.1 Présentation du système réactionnel

2.2.1.1 Dans le réacteur R1

La précipitation homogène du sulfure de zinc procède au travers de la lente décomposition thermique de la thioacétamide (notée par la suite TAA). Rappelons que les réactions mises en jeu (catalysées par H_3O^+) dans une solution acide passent par deux étapes :

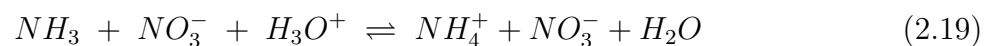
Formation de sulfure d'hydrogène



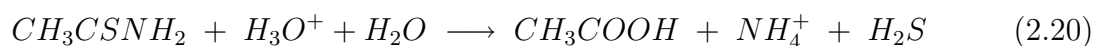
Formation d'ammoniac



En présence d'acide nitrique, l'équilibre suivant s'installe rapidement [Charlot-1971],

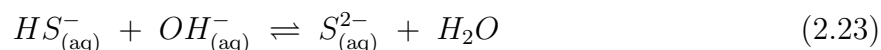
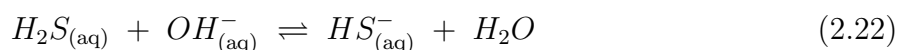


Au total en milieu très acide :

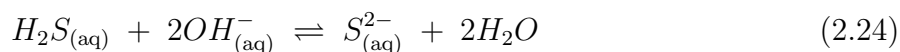


2.2.1.2 Dans le réacteur R2

L'absorption d'une partie du sulfure d'hydrogène dans la solution de $NaOH$ résulte de plusieurs étapes [Carroll-1990] : passage de la molécule de $H_2S_{(g)}$ de la phase gaz à la solution (éq. 2.21), dissociation de $H_2S_{(aq)}$ en ions hydrogénosulfure (éq. 2.22), dissociation de ces derniers en ions sulfure (éq. 2.23). Les réactions sont données ci-dessous :



La réaction globale est :



Les constantes d'équilibre pour ces différentes réactions (tab. 2.4) permettent de sélectionner les espèces chimiques majoritaires en solution dans les réacteurs R1 et R2 (tab. 2.5) :

Symbole	Réaction	pK _a à 25 °C	K(T)
1. K _e	$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	14,00 ¹	
2. K _{a1} H ₂ S	$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$	7,00 ¹	$8,71 \cdot 10^{-4} \exp(-2,26 \cdot 10^4 / RT)$
3. K _{a2} HS ⁻	$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$	13 - 19* ²	$5,92 \cdot 10^3 \exp(-1,01 \cdot 10^5 / RT)$
4. K _a CH ₃ COOH	$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$	4,75 ³	
5. K _a HSO ₄ ⁻	$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$	1,98 ²	
6. K _a NH ₃	$NH_3 \rightleftharpoons H^+ + NH_4^+$	9,20 ³	
7. K _{sp} ZnS _s	$ZnS_s \rightleftharpoons Zn^{2+} + S^{2-}$	24,70 ¹	$2,30 \cdot 10^{-10} \exp(-7,36 \cdot 10^4 / RT)$

¹Constantes obtenues par Smith et Martell [Smith-1976]

^{2*}Il existe une incertitude sur la valeur exacte de la constante d'acidité [Stumm-1996]

²[Stumm-1996]

³[Gal-1989]

TAB. 2.4 – Constantes d'équilibre.

Réacteur R1				Réacteur R2
1. CH_3CSNH_2	5. H_2S	9. HSO_4^-	13. Zn^{2+}	1. Na^+
2. CH_3CONH_2	6. HS^{-*1}	10. NH_4^+	14. $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$	2. OH^-
3. CH_3CSOH	7. S^{2-*1}	11. NO_3^-		3. HS^-
4. CH_3COOH	8. SO_4^{2-}	12. H^+		4. S^{2-}

^{1*}Ces espèces sont minoritaires dans R1 ($\text{pH} < 3$)

TAB. 2.5 – Espèces chimiques.

2.2.2 Présentation brute des résultats expérimentaux

Dans cette partie, nous réalisons la décomposition thermique de la thioacétamide dans le réacteur R1 à une concentration de 0,1 mol/L, à une température de 80 °C et à une vitesse d'agitation de 700 trs/min. Un faible courant d'azote gazeux (débit : 1 NL/h) permet d'évacuer le sulfure d'hydrogène en excès vers le réacteur auxiliaire R2 où il est absorbé par une solution de soude (concentration : 0,2 M). Nous examinerons dans la suite le contenu des réacteurs R1 et R2.

Pour avoir une approche réelle de ce qui se passe dans le réacteur R1, les résultats sont présentés sous la forme de la valeur brute de la conductivité (fig. 2.8a) et du potentiel ΔE (fig. 2.8b). Ces résultats sont rapportés à leur valeur moyenne ($\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$ où n est le nombre de points d'acquisition obtenu ; environ 2100 points).

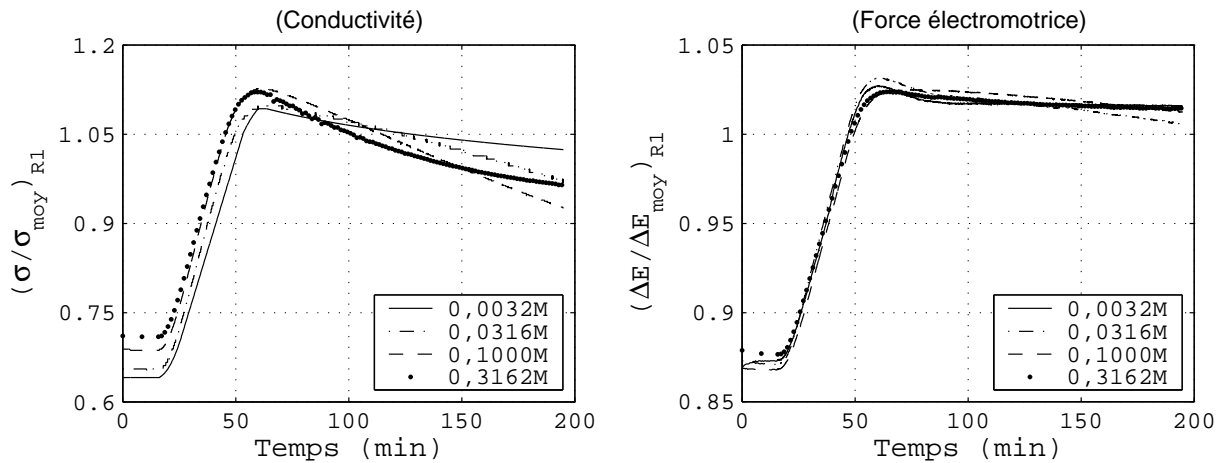


FIG. 2.8 – Conductivité et force électromotrice d'un mélange de solutions entre TAA et HNO_3 en fonction du temps dans le réacteur R1.

Les courbes de la figure 2.8 ont la même tendance en fonction du temps, ce qui signifie que la manière dont la décomposition de la TAA se fait vis-à-vis de la montée en température est indépendante de la concentration initiale en acide nitrique.

Interprétation de la conductivité Si la réaction s'arrêtait à la première étape (éq. 2.17), la conductivité ne varierait pas ; si elle se poursuit jusqu'au bout, on remplacera un ion H_3O^+ très mobile par un ion NH_4^+ moins mobile, ceci conduisant à une baisse de conductivité. Les résultats expérimentaux montrent que c'est bien cela qui se passe. Il est possible que la dernière étape (éq. 2.18) soit plus lente que la première et donc que la production de H_2S soit plus rapide que celle de NH_4^+ ; la variation de conductivité n'est donc qu'une mesure de la borne inférieure de la vitesse de production de H_2S .

Interprétation du potentiel Il faut noter que la concentration en H_3O^+ décroît avec le temps en accord avec la baisse de conductivité. H_2S produit se retrouve dans le réacteur R1 qui est très acide, dans la phase gazeuse au dessus du réacteur R1 et dans le réacteur R2 sous forme de sulfures (S^{2-} et HS^- au pH de la solution de soude).

La mesure de la conductivité dans le réacteur R2 traduit une consommation des ions OH^- et l'apparition d'ions S^{2-} (éq. 2.24), par conséquent la conductivité diminue (fig. 2.9), les ions sulfures étant moins mobiles que les ions hydroxydes.

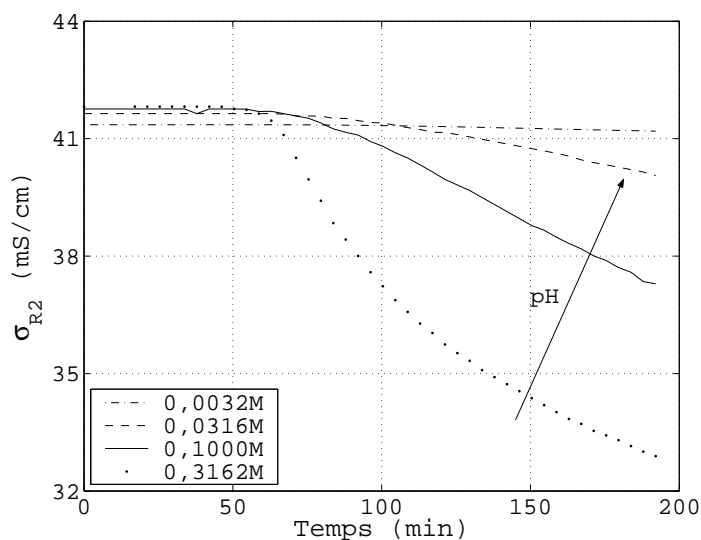


FIG. 2.9 – Conductivité en fonction du temps dans le réacteur R2 ; la concentration indiquée est celle de l'acide nitrique dans le réacteur R1.

2.2.3 Estimation des conductivités équivalentes

Le calcul d'une concentration d'un ion dans une solution aqueuse nécessite la connaissance de la conductivité équivalente (ionique ou molaire). Malgré les difficultés que la méthode conductimétrique rencontre lors de la détermination des conductivités équivalentes, elle reste néanmoins la méthode la plus avantageuse et la plus utilisée par rapport à la méthode pH-métrique ou potentiométrique (électrode spécifique), ces avantages sont illustrés au niveau de la précision, de la fidélité et de la rapidité.

Une estimation correcte des conductivités équivalentes conduit à une bonne information sur les concentrations. Le tableau 2.6 donne les valeurs de conductivités équivalentes limites qui permettent d'évaluer les conductivités équivalentes d'un certain nombre de composés dans le réacteur R1 ou R2 en fonction de la température [Stokes-1959].

Ion	0°	5°	15°	18°	25°	35°	45°	55°	100°
H ⁺	225	250.1	300.6	315	349.8	397.0	441.4	483.1	630
OH ⁻	105	-	165.9	175.8	199.1	233.0	267.2	301.4	450
Na ⁺	26.5	30.3	39.7	42.8	50.1	61.5	73.7	86.8	145
NH ₄ ⁺	40.2	-	-	63.9	73.5	88.7	-	-	180
NO ₃ ⁻	40.0	-	-	62.3	71.46	85.4	-	-	195
SO ₄ ²⁻	41	-	-	68.4	80.0	-	-	-	280

TAB. 2.6 – Conductivité équivalente limite, λ^0 , des ions dans l'eau en fonction de la température exprimée en S.cm².mol⁻¹.

L'estimation de la conductivité molaire d'acide nitrique en fonction de la concentration et la température a été réalisée dans la section « HNO₃ seul ». Dans ce qui suit, nous voulons établir des valeurs de conductivité équivalente de l'électrolyte (NH₄⁺, NO₃⁻) en fonction de la concentration et la température. En l'absence de données sur le nitrate d'ammonium, nous utilisons la relation suivante pour évaluer la conductivité équivalente du nitrate d'ammonium :

$$\Lambda_{NH_4^+NO_3^-}(C, T) = \frac{\lambda_{NO_3^-}^0(T) + \lambda_{NH_4^+}^0(T)}{\lambda_{NO_3^-}^0(T) + \lambda_{H_3O^+}^0(T)} \cdot \Lambda_{HNO_3}(C, T) \quad (2.25)$$

Le tableau 2.7 issu des tables critiques [West-1929] est relatif aux composés utilisés et formés dans le réacteur R2 pour T=25 °C et [NaOH]=0,2 M. Les valeurs données correspondent à une force ionique égale à 0,2 M.

Electrolyte	S.cm ² .mol ⁻¹
NaOH	210,0
NaHS	92,4
Na ₂ S	162,0

TAB. 2.7 – Valeurs de la conductivité molaire équivalente à T=25 °C et I=0,2 M.

2.2.4 Calcul du Soufre total dans le réacteur R2

Dans le réacteur R2 porté à T=25 °C, on dispose de la sonde conductimétrique et de la sonde spécifique pour les ions de sulfure S^{2-} . Nous disposons donc de deux façons pour suivre l'évolution de la concentration en soufre total dans le réacteur R2. On appellera soufre total l'ensemble des espèces ioniques (HS^- , S^{2-}) et moléculaire (H_2S).

2.2.4.1 Première méthode : Conductimétrie

A partir des mesures de la conductivité électrique en fonction du temps (fig. 2.9), on calcule la quantité de H_2S absorbée S_T (concentration en soufre total dans la solution) par la solution de soude (0,2 M). Le bilan de matière s'écrit ($[H_2S] \approx 0$ à pH = 13,5) :

$$[S_T] = [HS^-] + [S^{2-}] \quad (2.26)$$

En négligeant la présence de H^+ , l'équation d'électroneutralité de la solution s'écrit :

$$[OH^-]_{t_0} = [Na^+] = [OH^-]_t + [HS^-] + 2[S^{2-}] \quad (2.27)$$

La constante d'équilibre relative à HS^- est donnée par :

$$K_{a2} = \frac{a_{S^{2-}} \cdot a_{H^+}}{a_{HS^-}} \cong \gamma_{\text{éq}} \cdot \frac{[S^{2-}] \cdot [H^+]}{[HS^-]} \quad (2.28)$$

La constante d'auto-ionisation est :

$$K_e \cong \gamma_{\text{éq}}^2 \cdot [H^+] \cdot [OH^-] \quad (2.29)$$

$\gamma_{\text{éq}}$ étant le coefficient d'activité moyen ; il est de l'ordre de 0,73 à un pour cent près pour une concentration de 0,2 M en $NaOH$ et à T=25 °C [West-1929].

On considère que la solution basique est peu affectée par l'absorption de H_2S . On en déduit une relation liant $[S^{2-}]$ et $[S_T]$:

$$[S^{2-}]^2 - [S^{2-}] \cdot \left(C_0 + \frac{K_e}{\gamma_{\text{eq}} \cdot K_{a2}} \right) + [S_T] \cdot (C_0 - [S_T]) = 0 \quad \text{avec} \quad C_0 = [OH^-]_{t_0} \quad (2.30)$$

Cette équation est la relation liant les concentrations en sulfure et en soufre total. Ensuite, pour effectuer le calcul, nous avons besoin de la valeur de K_{a2} de l'équilibre HS^-/S^{2-} laquelle n'est pas connue exactement. La difficulté réside ainsi dans l'incertitude sur la constante d'équilibre K_{a2} .

- Carroll trouve une valeur de K_{a2} égale à $6,43 \cdot 10^{-14}$ à $T=25^\circ\text{C}$ [Carroll-1990].
- Stumm et al. précisent que les valeurs trouvées varient par six ordres de grandeur ($\log K_{a2} = -13$ à -19) à 25°C . Des valeurs récentes ont été déterminées par une méthode spectrophotométrique, qui donnent à $\log K_{a2}$ des valeurs entre -17 et -19 [Stumm-1996].
- Nomura et al. donnent des valeurs de K_{a2} en fonction de la température ; La valeur calculée de K_{a2} est de l'ordre de $1,23 \cdot 10^{-14}$ [Nomura-2000].

La figure 2.10a représente la concentration en ions sulfure en fonction de la concentration en soufre total pour différentes valeurs de constante d'acidité. On y voit l'influence de la valeur de K_{a2} .

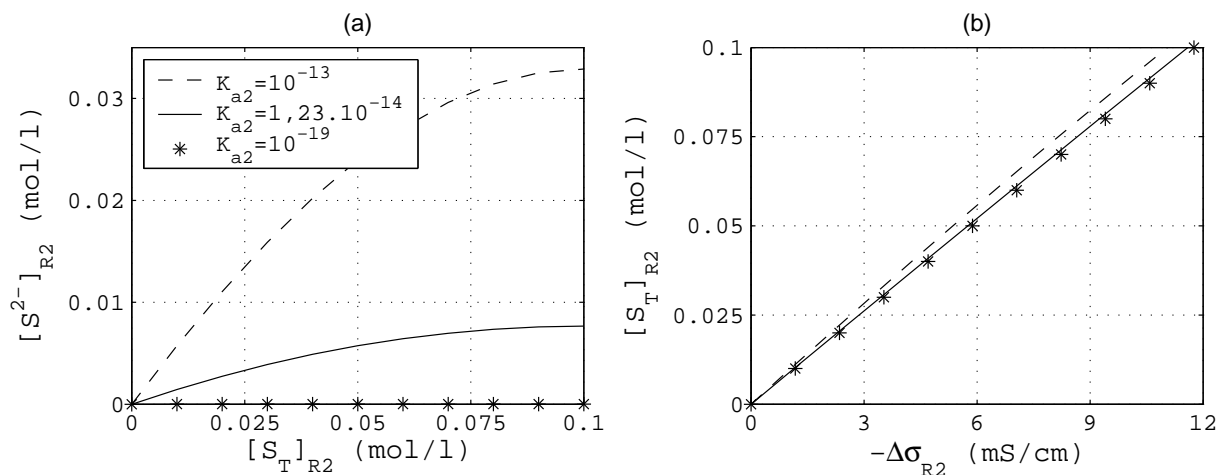


FIG. 2.10 – (a) Concentration en ions sulfure en fonction du soufre total, (b) Soufre total en fonction de la variation de conductivité dans le réacteur R2.

Puisque nous mesurons dans le réacteur R2 la conductivité résultante, nous avons intérêt à chercher théoriquement la relation entre la conductivité et les concentrations en HS^- et S^{2-} . Nous en déduirons la relation entre la conductivité et concentration en soufre total. La conductivité a pour expression :

$$\sigma_{solution} = \sum_i .C_i .\lambda_i \quad (2.31)$$

Où λ_i sont les conductivités équivalentes ioniques. Ainsi,

$$\sigma_{solution} = [Na^+].\lambda_{Na^+} + [OH^-].\lambda_{OH^-} + [HS^-].\lambda_{HS^-} + [S^{2-}].\lambda_{S^{2-}} \quad (2.32)$$

En notant $\lambda_{AB} = \lambda_{A^+} + \lambda_{B^-}$ (loi d'additivité de Kohlrausch [Stokes-1959])

A t=0

$$\sigma_0 = [Na^+].\Lambda_{NaOH} \quad (2.33)$$

A l'instant t

$$\sigma_t = [Na^+].\Lambda_{NaOH} + [HS^-](\Lambda_{NaHS} - \Lambda_{NaOH}) + 2[S^{2-}](\Lambda_{Na_2S} - \Lambda_{NaOH}) \quad (2.34)$$

La variation de conductivité est donc égale à :

$$\begin{aligned} \Delta\sigma &= \sigma_t - \sigma_0 \\ &= [HS^-](\Lambda_{NaHS} - \Lambda_{NaOH}) + 2[S^{2-}](\Lambda_{Na_2S} - \Lambda_{NaOH}) \quad (\Delta\sigma < 0) \end{aligned} \quad (2.35)$$

Connaissant la relation entre les concentrations en HS^- , S^{2-} et S_T (éq. 2.26 et 2.30), on évalue facilement $[S_T]$ en fonction de $\Delta\sigma$. La figure 2.10b représente la concentration en soufre total en fonction de la conductivité pour différentes valeurs de K_{a2} .

On constate que la valeur de K_{a2} n'influence pas ou très peu la relation entre conductivité et quantité en soufre total, nous choisirons la valeur $1,23.10^{-14}$ pour K_{a2} compatible avec une relation liant constante d'acidité et température (tab. 2.4, page 99). Cette droite d'étalonnage permet ensuite de déterminer la concentration en soufre total en fonction du temps dans le réacteur R2.

2.2.4.2 Deuxième méthode : Électrode spécifique

Une autre méthode proposé par Veeken et al. consiste à utiliser une sonde de pH et une électrode spécifique des ions sulfures [Veeken-2003].

L'expression qui permet d'associer l'activité de ces ions $a_{S^{2-}}$ et leur différence de potentiel ΔE_{ISE} est donnée par l'équation de Nernst [Ammann-1986] :

$$pS = -\text{Log}(a_{S^{2-}}) = \frac{\Delta E_{ISE} - a}{b} \quad (2.36)$$

Où a est l'ordonnée à l'origine et b est la valeur de la pente. Veeken et al. ont trouvé pour a et b respectivement les valeurs -989 et 28.

Nous avons repris la procédure de Veeken mais en présence de la soude. La courbe d'étalonnage est obtenue en calibrant cette électrode avec un mélange de solutions (Na_2S , $NaOH$) ; Na_2S prend des concentrations variables entre 0,01 et 0,2 M, alors que la solution de soude prend une concentration constante égale à 0,2 M (Annexe E). Le réacteur R2 où les solutions sont mélangées est thermostaté à une température constante de 25 °C pendant toute la durée de l'expérience. les constantes a et b prennent donc respectivement les valeurs -868 et 43. Le soufre total est alors calculé à partir des relations 2.26 et 2.30.

2.2.4.3 Comparaison des évolutions des concentrations en soufre total dans le réacteur R2 par les différentes méthodes

Dans ce qui suit, nous allons examiner la méthode traditionnelle de conductivité puis la méthode basée sur l'emploi de l'électrode spécifique des ions sulfures, et enfin comparer les résultats acquis sur les solutions de mesure dans le réacteur R2 (fig. 2.11).

Les courbes obtenues possèdent la même tendance. L'écart observé entre les courbes est dû aux incertitudes de mesures pour l'électrode spécifique. La superposition des courbes est obtenue pour chaque expérience en ajustant la valeur de la constante d'acidité HS^-/S^{2-} : le tableau 2.8 indique les valeurs choisies de K_{a2} pour différentes concentrations en ions H^+ initiale présent dans le réacteur R1.

$[H^+]$ (mol/L)	$K_{a2} \cdot 10^{14}$ (mol/L)
0,0031	2,50
0,0316	0,65
0,1000	0,75
0,3162	0,80

TAB. 2.8 – Constantes d'acidité HS^-/S^{2-} en fonction de la concentration initiale en H^+ dans le réacteur R1.

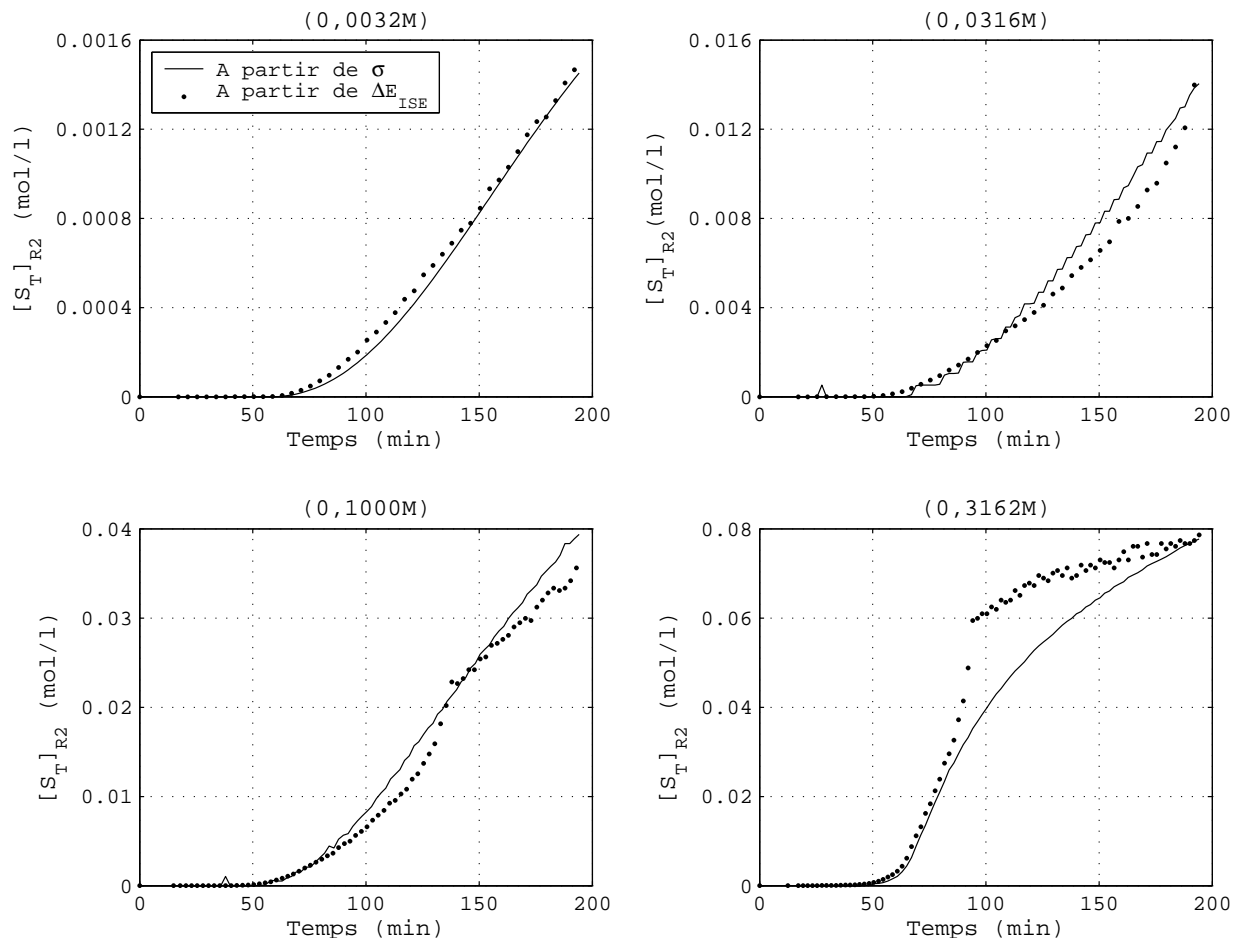


FIG. 2.11 – Soufre total dans le réacteur R2 en fonction de temps pour les quatre concentrations en acide nitrique.

2.2.5 Calcul de la concentration en soufre total et en ion ammonium dans le réacteur R1

L'évolution dans le temps des concentrations de composés chimiques impliqués dans un système (naturel, synthèse...etc) est généralement le résultat d'une succession de plusieurs réactions élémentaires. L'ensemble de ces réactions forme le mécanisme réactionnel.

La décomposition de ces mécanismes réactionnels en réactions élémentaires et la détermination des constantes cinétiques qui y sont associées constitue le principal objet de la cinétique chimique [Doussin-2006].

Le mécanisme réactionnel de décomposition de la thioacétamide consiste donc à bâtir une succession d'étapes élémentaires, chimiquement plausibles, dont le bilan respecte la stoechiométrie du processus étudié et dont la cinétique combinée rend bien compte de la loi de vitesse expérimentale. Dans ce contexte, nous comparerons le calcul des quantités de H_2S et NH_4^+ dégagées au cours du temps, obtenues :

- par l'analyse des signaux acquis à l'aide des différents capteurs de mesure dans notre montage expérimental.
- par l'application du modèle de [Peet-1974] donnant les vitesses des réactions élémentaires dans le réacteur R1.

2.2.5.1 Calcul de H_2S dégagé et donc présent dans les réacteurs R1, R2 et le ciel gazeux du R1 : modélisation expérimentale

Nous avons réalisé une modélisation des transferts de matière afin de calculer le soufre total formé dans le réacteur R1. Le sulfure d'hydrogène (soufre total) dégagé par la réaction se partage en deux parties : l'une se trouve dans la phase gazeuse et l'autre dans la phase liquide du réacteur R1. Le sulfure d'hydrogène dans la phase gazeuse est évacué par un faible courant d'azote vers le réacteur R2.

On admettra que H_2S dans le réacteur R1 est en équilibre entre les deux phases, ce qui se traduit par la loi de Henry. On suppose aussi que les phases gazeuses et liquide sont complètement homogènes (parfaitement agitées). On peut montrer facilement que l'hypothèse d'homogénéité est vérifiée en calculant des temps caractéristiques (transfert dans la phase gaz ou dans la phase liquide). L'équation de Henry s'écrit alors via l'expression 2.37, où $K_H = 4,10^{-7} mol.L^{-1}.Pa^{-1}$ est la constante de Henry à $T=80^\circ C$.

$$C_{H_2S(aq)}^{R1} = K_H \cdot P_{H_2S(g)}^{R1} \quad (2.37)$$

La pression totale dans la phase gaz dans le réacteur R1 est :

$$P_T = P_{H_2S(g)}^{R1} + P_{N_2} \quad (2.38)$$

Le débit volumique gazeux total à température égale à T_{R1} est :

$$\dot{V}_T = \underbrace{\dot{V}_{H_2S(g)}^{R1}}_{\frac{\dot{n}_{H_2S(g)}^{R1} \cdot R \cdot T_{R1}}{P_T}} + \underbrace{\dot{V}_{N_2}}_{\frac{\dot{n}_{N_2} \cdot R \cdot T_{N_2}}{P_T}} \cdot \frac{T_{R1}}{T_{N2}} \quad (2.39)$$

Le débit molaire total dans la phase gaz est :

$$\dot{n}_T = \dot{n}_{H_2S(g)}^{R1} + \dot{n}_{N_2} \quad (2.40)$$

Le débit molaire de $H_2S(g)$ entrant dans le R2 obéit à la relation :

$$\dot{n}_{H_2S(aq)}^{R2} = \frac{\dot{V}_T \cdot P_{H_2S(g)}^{R1}}{R \cdot T_{R1}} \quad (2.41)$$

Pressions et débits molaires sont liés par l'équation :

$$P_{H_2S(g)}^{R1} / P_T = \dot{n}_{H_2S(g)}^{R1} / \dot{n}_T \quad (2.42)$$

$\dot{n}_{H_2S(g)}^{R1}$ et $\dot{V}_{H_2S(g)}^{R1}$ correspondent au passage de H_2S de la phase liquide à la phase gazeuse dans le réacteur R1.

Nous déduisons des équations précédentes :

$$\dot{n}_{H_2S(aq)}^{R2} = \frac{P_T \cdot \dot{V}_{N_2}}{R \cdot T_{N_2}} \cdot \frac{P_{H_2S(g)}^{R1}}{P_T - P_{H_2S(g)}^{R1}} \quad (2.43)$$

Posons, (où A est une grandeur mesurable),

$$A = \frac{\dot{n}_{H_2S(aq)}^{R2} \cdot R \cdot T_{N_2}}{P_T \cdot \dot{V}_{N_2}} \quad (2.44)$$

De l'équation 2.37 on déduit :

$$C_{H_2S(aq)}^{R1} = K_H \cdot P_T \cdot \frac{A}{1 + A} \quad (2.45)$$

Etant donné que le débit molaire en sulfure d'hydrogène $\dot{n}_{H_2S(aq)}^{R2}$ est expérimentalement connu, les concentrations en $H_2S(aq)$ dans le réacteur R1 peuvent être évaluées. Le nombre de mole total de $H_2S(aq)$ produit par la décomposition du TAA à un instant donné est donc :

$$n_{H_2S}^T = C_{H_2S}^{R1} V_{R1} + n_{H_2S}^{R2} + \frac{P_{H_2S(g)}^{R1} V_{N_2}}{RT_{R1}} \quad (2.46)$$

Où $V_{R1} = V_{R2}$ et V_{N_2} sont les volumes du liquide et du ciel gazeux dans le réacteur R1. La concentration en H_2S (ramené au volume du liquide dans le réacteur R1) est donc :

$$\begin{aligned} [S_T]_{R1} &= C_{H_2S}^{R1} + \frac{P_{H_2S(g)}^{R1} V_{N_2}}{RT_{R1} V_{R1}} + C_{H_2S}^{R2} \\ &= [S_T]_{R1}^{aq} + [S_T]_{R1}^{gaz} + [S_T]_{R2}^{aq} \end{aligned} \quad (2.47)$$

Remarques :

- La pression partielle maximale en sulfure d’hydrogène est la pression atmosphérique. Considérant le débit d’azote 1,2 NL/min, on en déduit le débit molaire $\dot{n}_{H_2S(aq)}^{R2}$ dans le réacteur R2 : il est voisin de 0,00033 M/min.
- On constate qu’à $C_{H^+}=0,3162$ M (pH=0,5) le débit molaire mesuré est supérieur à cette valeur : ce n’est donc pas le débit d’azote qui impose le débit molaire, mais la production et le transfert entre les deux réacteurs.
- Par contre, à $C_{H^+}=0,1$ M, 0,0316 M et 0,0032 M (pH = 1,0, 1,5 et 2,5), les débits molaires en H_2S sont inférieurs à 0,00033 M/min ; c’est alors le débit d’azote qui fixe le débit volumique total, la pression partielle en H_2S étant inférieure à 1 bar.

2.2.5.2 Calcul de la concentration en NH_4^+ à partir de la conductivité dans le réacteur R1

La quantité formée d’ammonium (NH_4^+) par la décomposition de la thioacétamide n’est pas négligeable comparée à celle du sulfure d’hydrogène (H_2S). Nous avons réalisé deux types d’expériences, l’une avec l’acide nitrique seul et l’autre avec la thioacétamide en présence de ce dernier. Les équations suivantes permettent de déterminer expérimentalement la concentration en ammonium en passant par la conductivité électrique. La méthode est présentée ci-dessous, les résultats seront présentés dans la section comparaison. Dans la solution d’acide nitrique, la conductivité a pour expression :

$$\sigma_1 = \lambda_{H_3O^+} \cdot C_{H_3O^+}^1 + \lambda_{NO_3^-} \cdot C_{NO_3^-}^1 \quad (2.48)$$

Et en présence de TAA :

$$\sigma_2 = \lambda_{H_3O^+} \cdot C_{H_3O^+}^2 + \lambda_{NO_3^-} \cdot C_{NO_3^-}^2 + \lambda_{NH_4^+} \cdot C_{NH_4^+} \quad (2.49)$$

Puisque

$$\begin{aligned} C_{NO_3^-}^1 &= C_{NO_3^-}^2 \\ C_{NH_4^+} &= C_{H_3O^+}^1 - C_{H_3O^+}^2 \end{aligned} \quad (2.50)$$

D’où :

$$\begin{aligned} \Delta\sigma &= \sigma_2 - \sigma_1 \\ &= (\lambda_{NH_4^+} - \lambda_{H_3O^+}) \cdot C_{NH_4^+} \end{aligned} \quad (2.51)$$

En incorporant $\lambda_{NO_3^-}$, l'équation 2.51 devient :

$$C_{NH_4^+} = \frac{\Delta\sigma}{\Lambda_{NH_4NO_3} - \Lambda_{HNO_3}} \quad (2.52)$$

Où Λ est la conductivité molaire d'un électrolyte en $S.cm.^2.mol^{-1}$ et $\Delta\sigma$ en mS/cm . $\Lambda_{NH_4NO_3}$ et Λ_{HNO_3} ont été évalués précédemment (éq. 2.25, p. 102).

2.2.5.3 Calcul de H_2S et NH_4^+ formés en fonction du temps d'après Peeters

Nous avons pris le mécanisme réactionnel de la décomposition thermique de la thioacétamide proposé par [Peet-1974] (voir étude bibliographique ; figure 2.4 à la page 22). Dans cette partie, nous calculerons la formation de sulfure d'hydrogène (soufre total : S_T) et d'ammoniac (ammonium : NH_4^+) en fonction du temps. Les différentes lois de vitesses s'écrivent alors :

$$\frac{d[H_2S]}{dt} = k_1C_1 + k_4C_3 \quad (2.53)$$

$$\frac{d[NH_3]}{dt} = k_3C_2 + k_2C_1 \quad (2.54)$$

$$\frac{dC_1}{dt} = -(k_1 + k_2)C_1 \quad (2.55)$$

$$\frac{dC_2}{dt} = k_1C_1 - k_3C_2 \quad (2.56)$$

$$\frac{dC_3}{dt} = k_2C_1 - k_4C_3 \quad (2.57)$$

$$\frac{dC_4}{dt} = k_3C_2 + k_4C_3 \quad (2.58)$$

Avec $C_1=[TAA]$, $C_2=[AA]$, $C_3=[TA]$ et $C_4=[A]$.

A l'instant initial $t=0$, C_2 , C_3 et C_4 sont nulles. On obtient facilement les équations d'évolution temporelle des produits en supposant que la température (affectant les constantes cinétiques) reste constante avec le temps. En intégrant ces équations différentielles, on aura :

$$C_2 = \frac{k_1C_0}{k_3 - k_1 - k_2} \cdot [e^{-(k_1+k_2)t} - e^{-k_3t}] \quad (2.59)$$

$$C_3 = \frac{k_2C_0}{k_4 - k_1 - k_2} \cdot [e^{-(k_1+k_2)t} - e^{-k_4t}] \quad (2.60)$$

Où $C_0 = [TAA]_0$ est la concentration en thioacétamide à l'instant initial.

Il vient alors pour les profils de concentration en H_2S et NH_3 en solution :

$$\frac{d[H_2S]}{dt} = \frac{C_0}{k_4 - k_1 - k_2} \cdot \left[(k_1 + k_2)(k_4 - k_1)e^{-(k_1+k_2)t} - k_2k_4e^{-k_4t} \right] \quad (2.61)$$

$$\frac{d[NH_3]}{dt} = \frac{C_0}{k_3 - k_1 - k_2} \cdot \left[(k_1 + k_2)(k_3 - k_2)e^{-(k_1+k_2)t} - k_1k_3e^{-k_3t} \right] \quad (2.62)$$

Remarque : La perte de $[TAA]$ due au balayage du réacteur R1 par l'azote est quasiment nulle. Une expérience a été réalisée avec et sans barbotage de N_2 ; les résultats au niveau des constantes cinétiques ont été les mêmes [Peet-1974] [Lib-2003b].

2.2.5.4 Comparaison entre nos résultats expérimentaux et ceux de Peeters concernant H_2S et NH_4^+ formés dans le réacteur R1

La figure 2.12 (de A à D) représente la concentration en soufre total (H_2S) en fonction du temps calculée par notre modèle expérimental et par le modèle de Peeters. La comparaison de ces courbes montre une légère différence due aux précisions des calculs. En effet, la valeur de la température prise dans le modèle de Peeters est une constante égale à 80 °C, alors que dans le modèle expérimental sa valeur est une fonction du temps. Ces conditions apparemment très différentes ne le sont pas tant que cela : l'intervalle de température précédant le palier à $T=80$ °C, pour lequel la décomposition n'est pas négligeable, correspondant à un intervalle de temps petit devant la durée du palier.

La décomposition de la thioacetamide se poursuit jusqu'à la dernière étape (éq. 2.18 p. 98) pour former les ions NH_4^+ ou l'électrolyte (NH_4^+, NO_3^-). La figure 2.12 (de E à H) représente la concentration en NH_4^+ formé en fonction du temps pour différentes valeurs de la concentration initiale en H^+ . Les courbes expérimentales et celles de Peeters ne coïncident pas tout à fait.

La formation de NH_4^+ dans le réacteur R1 est inférieure à la formation de S^{2-} sauf pour $C_{H^+}=0,3162$ M où on trouve que ces deux ions se forment presque en même quantité. Peeters et al. trouvent que, pour $C_{H^+}=0,1$ M et $T=80$ °C, la disparition de TAA par la première étape (formation de H_2S) est estimée à 81 %, alors que sa disparition par la deuxième étape (formation de NH_4^+) est estimée à 19 % [Peet-1974].

Cependant le domaine de concentration en soufre total est respecté pour chaque expérience, ce qui signifie la justesse de notre méthode de calcul, et justifie son utilisation pour calculer la concentration en soufre total dans le cas d'une précipitation de sulfure de zinc.

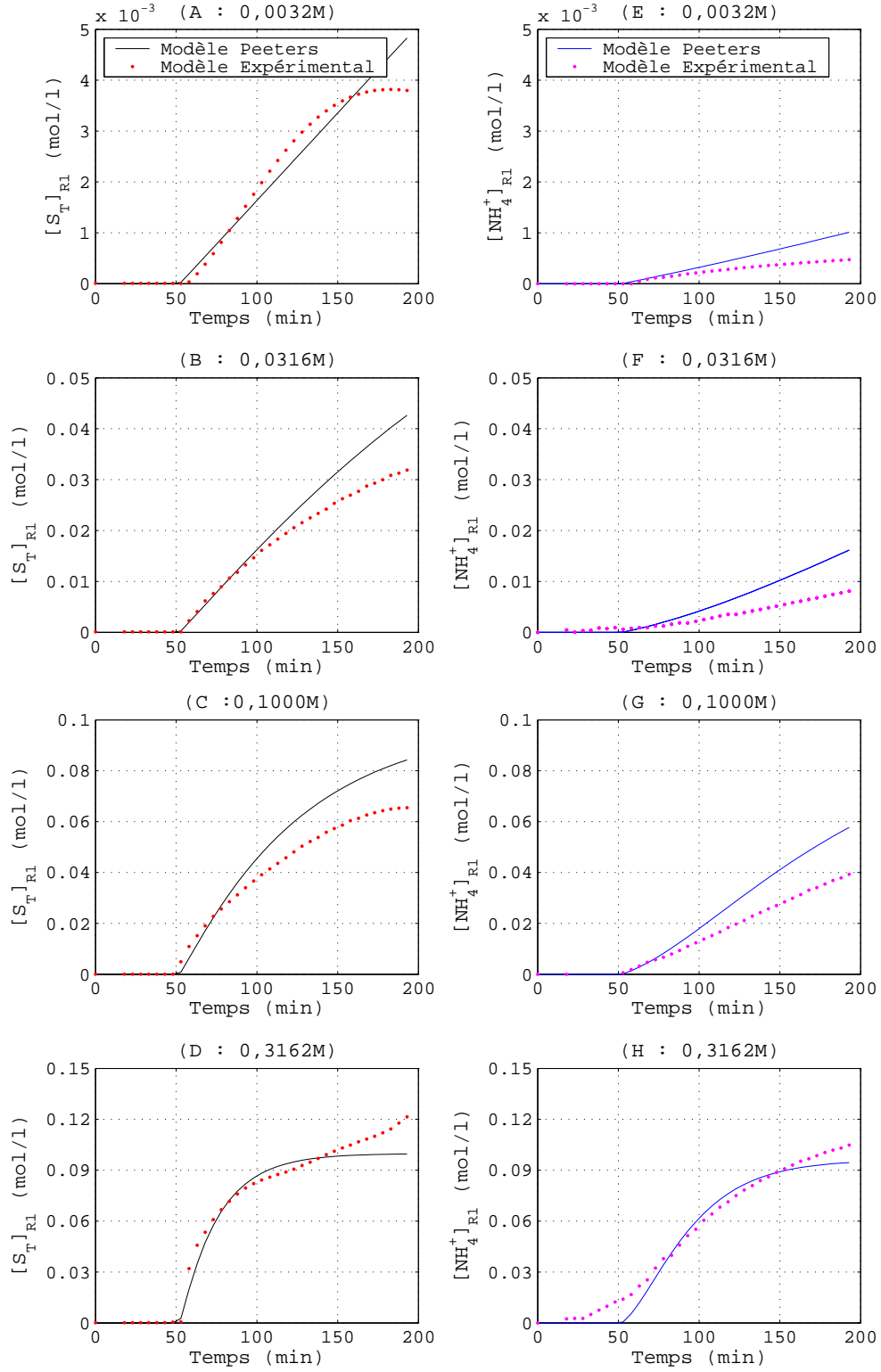


FIG. 2.12 – (de A à D) et (de E à H) représentent respectivement la concentration totale en H_2S et en NH_4^+ formés dans le réacteur R1 en fonction du temps.

2.2.6 Conclusion

L'étude préliminaire de différentes solutions (acide nitrique seul, acide sulfurique seul et mélange de solution d'acide nitrique et de sulfate de zinc) a été réalisée dans le but d'identifier les caractéristiques et le comportement des ions mis en solution et pour effectuer des étalonnages qui serviront ultérieurement. Nous avons établi des corrélations linéaires quant à la force électromotrice et la conductivité en fonction de la température, et pour les conductivités molaire à dilution infinie.

L'étude dynamique de la décomposition thermique de la thioacétamide nous a permis de suivre en temps réel, la concentration en soufre total et la concentration en ion ammonium en fonction du temps. Les résultats expérimentaux concordent avec ceux obtenus par Peeteers et al. avec un écart dû aux précisions lors des calculs effectués. La formation des ions ammonium est constatée au cours de cette décomposition, mais toujours en quantité inférieure ou égale à celle de H_2S . Par la suite, nous ne nous intéresserons qu'à la formation du soufre total.

Dans la section suivante, nous suivrons la même méthodologie pour étudier la décomposition de la thioacétamide en présence de sulfate de zinc, afin de déterminer la sursaturation en fonction du temps et la quantité de ZnS formé au cours de la réaction.

2.3 Précipitation de ZnS ($TAA + HNO_3 + ZnSO_4$)

On se servira des équations utilisées dans la partie de la décomposition de TAA seul pour mesurer in-situ la concentration en ions sulfure. Le but de cette étude est de calculer la sursaturation en fonction du temps et de déterminer la quantité de ZnS solide formée par précipitation.

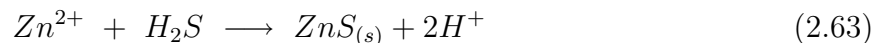
Nous avons mesuré :

- Dans le réacteur 1 : le pH (la force électromotrice), la conductivité et la turbidité.
- Dans le réacteur 2 : la conductivité et la concentration en S^{2-} à l'aide d'une électrode spécifique.

2.3.1 Présentation du système réactionnel

La décomposition de la thioacétamide libère le sulfure d'hydrogène; nous en connaissons la cinétique dans un milieu acide. Les ions sulfures provenant de la dissociation du sulfure

d'hydrogène en solution réagissent rapidement (avant leur évacuation vers le réacteur R2) avec les ions zinciques pour donner un précipité de sulfure de zinc :



Pour étudier ce système de précipitation nous choisirons les conditions opératoires suivantes : les concentrations en TAA et $ZnSO_4$ sont respectivement amenées à 0,1 M et 0,025 M, le pH prend des valeurs entre 0,5 et 2,5, c'est-à-dire une concentration initiale en acide nitrique entre 0,0032 et 0,3162 molaire, le réacteur R1 est porté à une température de 80 °C et l'agitation prend une vitesse de 700 rpm.

2.3.2 Expériences préliminaires

Nous avons dans un premier temps étudié systématiquement la masse et la morphologie du ZnS formé en fonction du temps. Les paramètres opératoires sont fixés à $T=80$ °C, $N=700$ trs/min, $[TAA]=0,1$ M, $[ZnSO_4]=0,025$ M et un $pH=1,5$ ($[HNO_3] = 0,0316$ M).

Quantité de ZnS formé L'échantillon est prélevé via une pipette électronique de volume 20 mL chaque 15 minutes, puis filtré et séché. Le prélèvement n'est possible que 50 min après le début du processus. Nous avons effectué deux expériences afin de confirmer les résultats obtenus. La figure ci-dessous présente l'enregistrement de la masse de ZnS récupéré en fonction du temps.

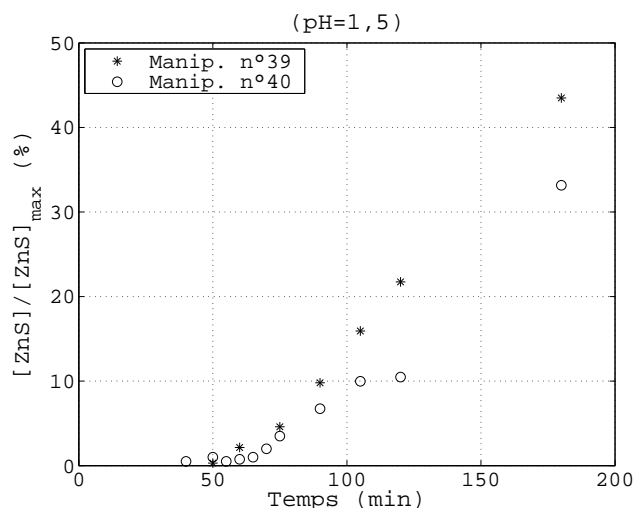


FIG. 2.13 – Avancement de la précipitation dans le réacteur R1 en fonction de temps.

La masse formée de ZnS est une fonction croissante du temps. L'écart observé entre les deux courbes est dû à plusieurs causes (température, agitation, collage de ZnS ...) difficiles à maîtriser.

Morphologie de ZnS Les particules de ZnS , sous forme de poudre, sont ensuite analysées au MEB. La figure 2.14 montre les images des particules de ZnS obtenues à différents temps de précipitation allant de 50 min jusqu'à 195 min. Ces images nous confirment que l'apparition des particules ne se fait qu'à partir d'un temps égal à environ 50 min (fig. 2.14a et 2.14b). Eshuis et al. ont obtenu un temps d'induction de 25 min pour un volume de réacteur de 36 litres [Eshuis-1994].

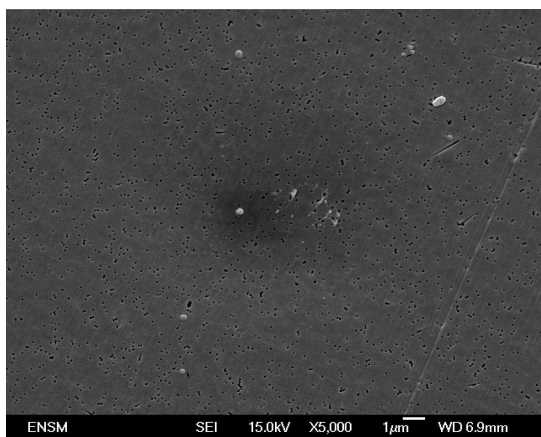
Après 50 min, le milieu réactif donne lieu à une sursaturation importante suivie d'une formation rapide des particules sphériques de taille de $0,5 \mu m$ (fig. 2.14b). Les particules sphériques s'agglomèrent pour former des particules encore plus grandes (fig. 2.14c). La poursuite de la synthèse de ZnS jusqu'à la fin de la réaction permet d'obtenir des agglomérats de taille importante avec un diamètre d'environ $20 \mu m$ (fig. 2.14f).

Des informations détaillées sur l'évolution de la morphologie de ZnS seront données ultérieurement. Il semble que les agglomérats formés à partir de 75 min grossissent de façon homothétique.

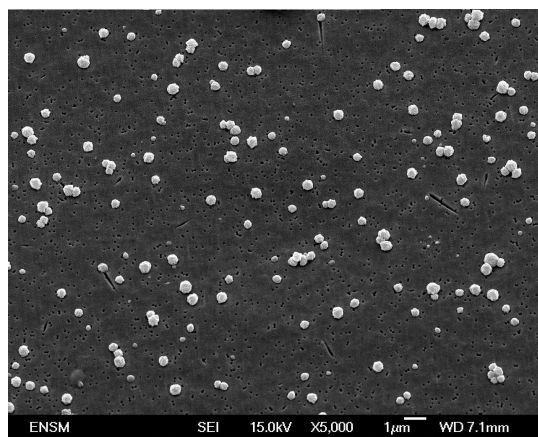
2.3.3 Evolution de la conductivité et du pH dans le réacteur R1

Dans l'intérêt de corréler la formation des particules de ZnS et la variation de la conductivité et du pH, nous présentons ici l'évolution de ces dernières en fonction du temps pour différentes valeurs de la concentration initiale en acide nitrique (fig. 2.15 et 2.16). Quand le réacteur atteint la température $80^\circ C$, la conductivité commence à diminuer sachant que la contribution principale à la conductivité est due aux ions H^+ .

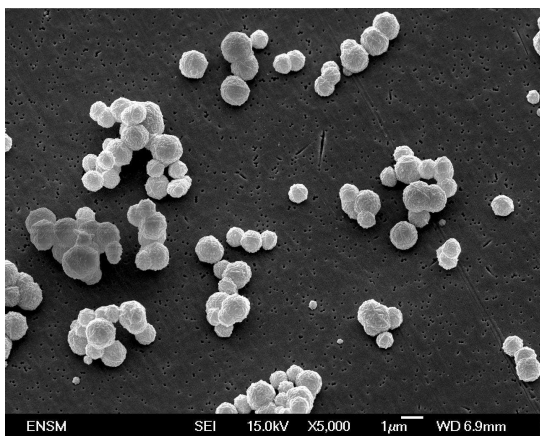
Par comparaison à la décomposition de TAA seul, la baisse de la conductivité avec le temps est beaucoup plus importante dans le cas d'une précipitation. La concentration en Zn^{2+} diminue, la concentration en H^+ augmente due à la production de ZnS (éq. 2.63), une partie des H^+ est consommée par les NH_3 pour former NH_4^+ . Cependant, cette forte décroissance de conductivité ne semble pas compatible avec la formation d'ions H^+ très mobiles.



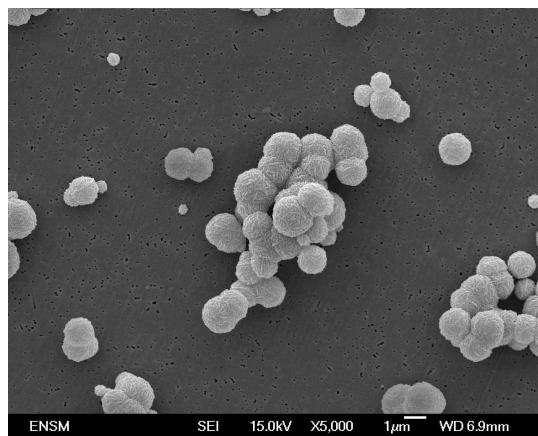
a – 50 min



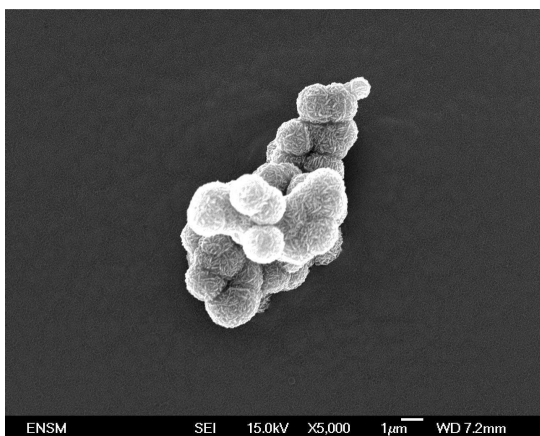
b – 60 min



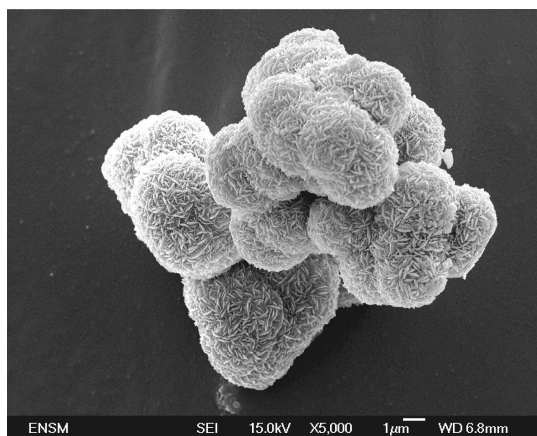
c – 75 min



d – 90 min



e – 105 min



f – 195 min

FIG. 2.14 – Formation des particules de ZnS en fonction du temps : agrandissement x5000.

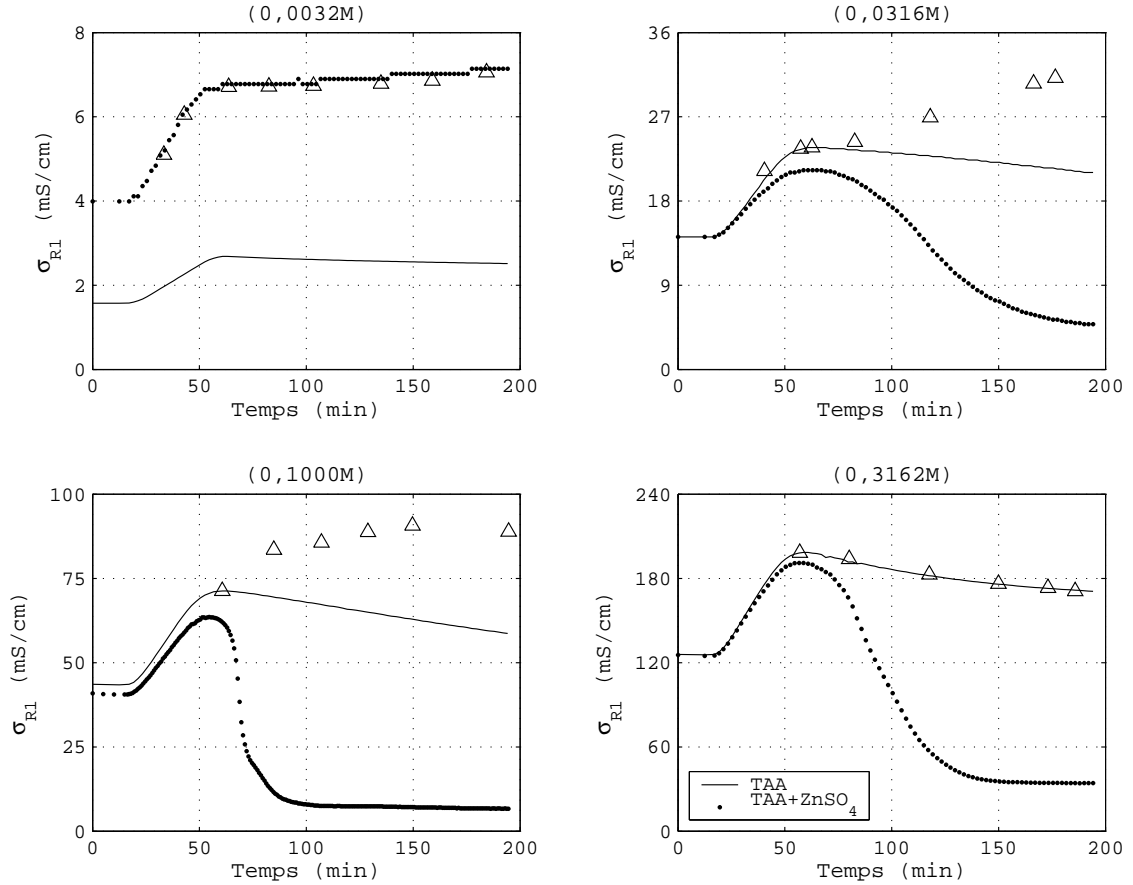


FIG. 2.15 – Conductivité en fonction du temps pour différentes concentrations initiales en acide nitrique dans le réacteur R1; les symboles triangle représentent les prélèvements d'échantillons en mode discontinu.

Pour élucider ce mystère, les expériences ont été refaites afin de vérifier ces résultats. Une acquisition de données de la conductivité en mode discontinu au cours de la réaction a été réalisée. En effectuant un nettoyage délicat de la sonde conductimétrique sous l'eau pure; les résultats sont représentés sur la même figure 2.15 (triangle).

Les résultats obtenus ne coïncident pas et une augmentation de la conductivité est toujours observée, sauf pour la valeur de concentration 0,3162 M. Ainsi, la forte décroissance des courbes de conductivité lors des premières expériences est due principalement aux collages des fines particules de ZnS sur les électrodes en platine de la sonde. Nous avons effectivement observé ce phénomène à la fin de la réaction au moment du nettoyage du réacteur et des cellules. Qualitativement, en milieu très acide (0,3162 M) et peu acide (0,00316 M) il y a peu ou pas de formation de ZnS , en milieu acide intermédiaire (0,0316 et 0,1 M) la précipitation est importante.

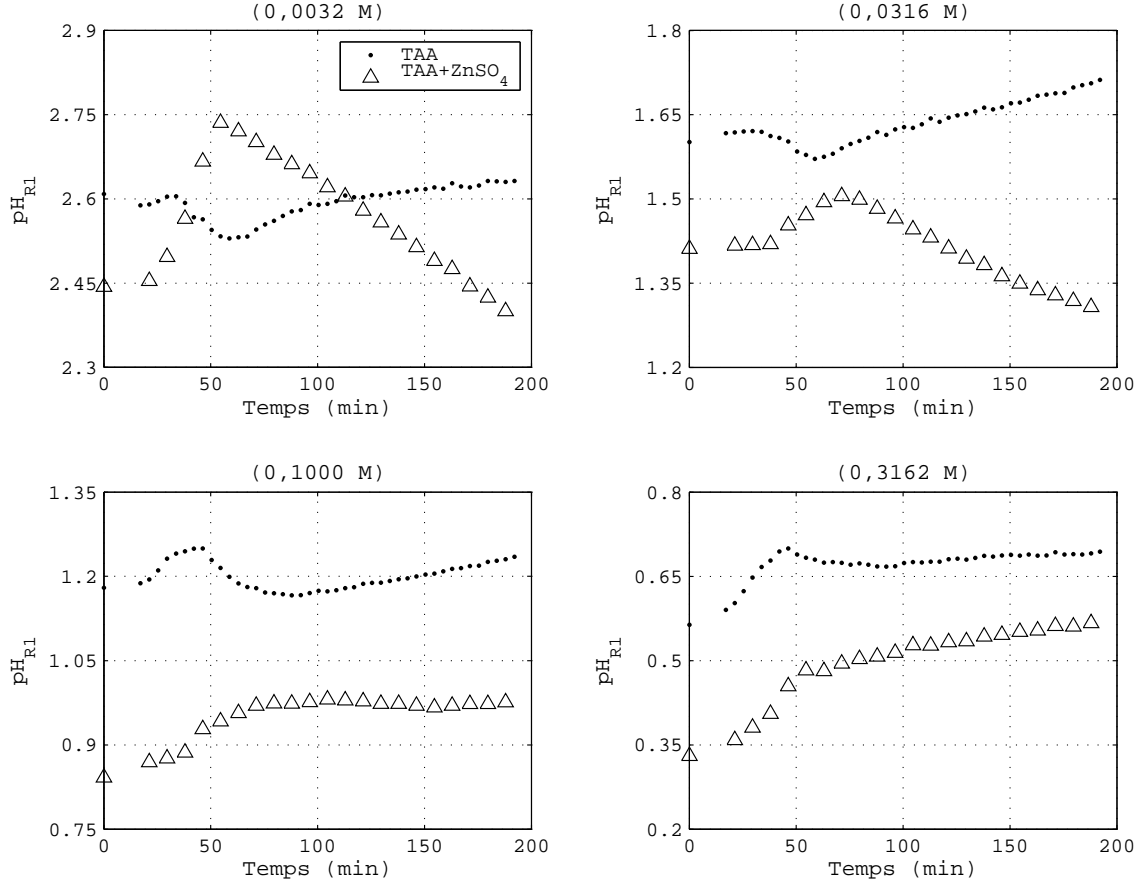


FIG. 2.16 – pH en fonction du temps pour différentes concentrations initiales d'acide nitrique dans le réacteur R1.

Pour expliquer plus clairement ce qui se passe dans le réacteur, nous avons tracé le pH en fonction du temps pour différentes valeurs de concentration en acide nitrique, sachant que nous avons pris en considération dans le calcul du pH le coefficient d'activité $\gamma_{C_{H^+}}$ en fonction de la concentration et de la température (Annexe A).

La figure 2.16 montre une consommation des ions hydronium pendant le chauffage jusqu'à l'instant $t=50$ min. Cela semble tout à fait normal puisqu'on commence à décomposer la thioacetamide ; Les ions H^+ sont captés par NH_3 pour former NH_4^+ (éq. 2.19, page 98).

Dès que la température atteint 80 °C, une production de H^+ est constatée pour les expériences à 0,0032, 0,0316 et 0,1 M, et par conséquent une augmentation de la conductivité. Cette production est due principalement à la formation de ZnS .

Dans le cas de 0,3162 M, la concentration en ion H^+ diminue après 50 min accompagnée d'une faible baisse de la conductivité. Cela ne peut être expliqué que par la formation importante de l'ion NH_4^+ et d'une faible quantité de ZnS (fig. 2.12H).

2.3.4 Calcul du soufre total dans le réacteur R2 à partir de la conductivité et de l'électrode spécifique : comparaison

Nous avons repris les équations établies dans la section 2.2.4 à la page 103 pour pouvoir calculer le soufre total dans le réacteur R2 en fonction du temps (fig. 2.17). La courbe réalisée à partir de l'électrode spécifique est obtenue pour un $K_{a2}=3,5.10^{-14}$ coïncide parfaitement avec celle réalisée à partir de la conductivité. Nous rappelons que cette mesure a pour objectif, après captation du sulfure d'hydrogène en excès dégagé par le réacteur R1, de déduire sa concentration dans ce dernier.

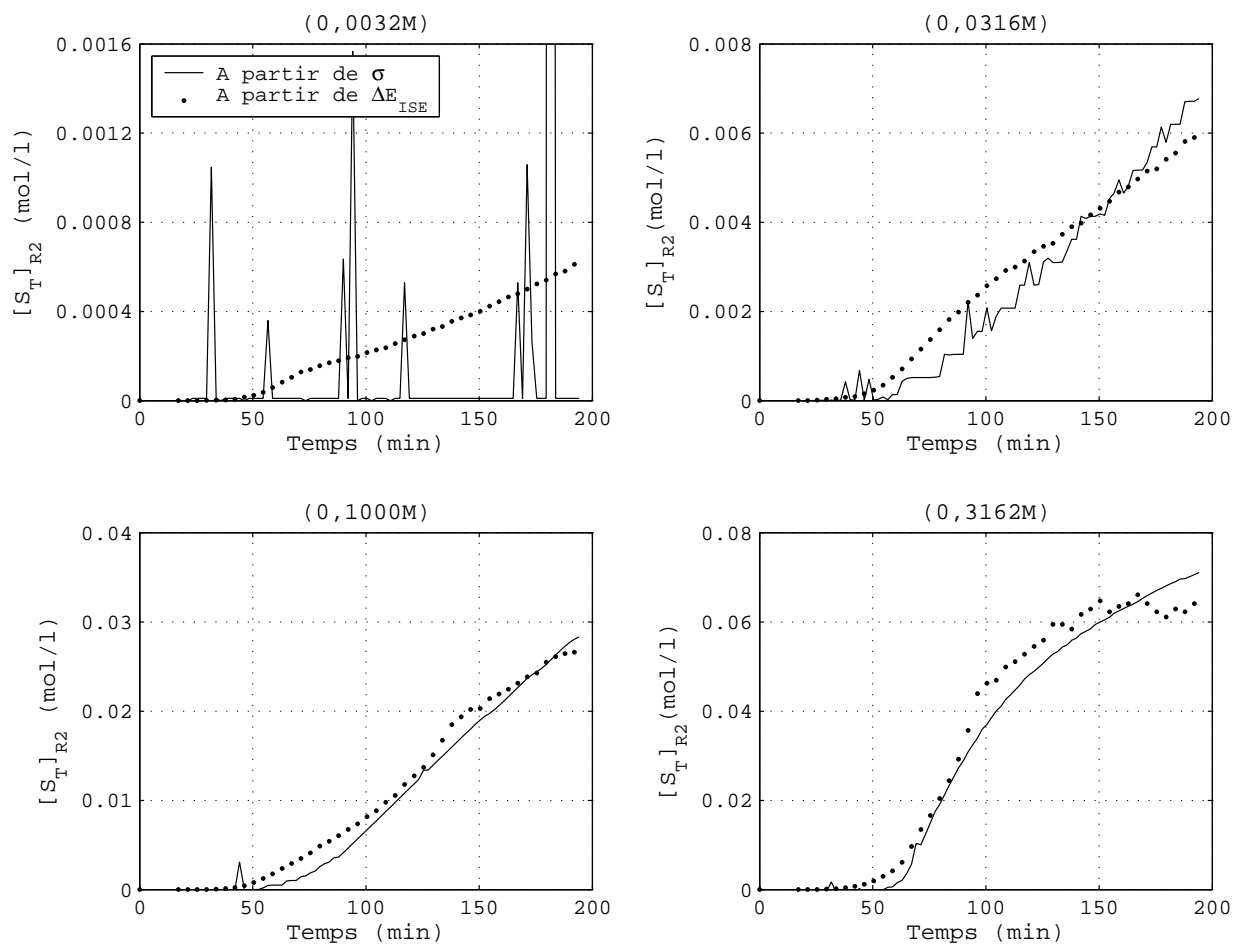


FIG. 2.17 – Soufre total dans le réacteur R2 en fonction du temps.

Nous constatons aussi (par rapport à la figure 2.11, page 107) que la concentration en soufre total a diminué de plus de 50 % ; cela signifie qu'une consommation en H_2S s'est produite lors d'un ajout de sulfate de zinc dans le réacteur R1, et donc une précipitation de ZnS . Nous avons obtenu des résultats similaires pour d'autres valeurs de pH ; l'évacuation de H_2S vers le réacteur R2 prend plus d'ampleur pour des valeurs de la concentration en acide nitrique plus importante.

2.3.5 Calcul du H_2S formé dans le réacteur R1

La figure 2.18 représente la concentration en soufre total calculée dans le cas d'une décomposition de TAA seul et en présence de $ZnSO_4$ (éq. 2.47, page 109). Ne disposant pas des valeurs de conductivité à $C_{H^+}=0,0032$ M (fig. 2.17), les courbes sont tracées à partir des mesures avec l'électrode spécifique des ions sulfure. Par contre, les autres courbes sont obtenues par la méthode conductimétrique.

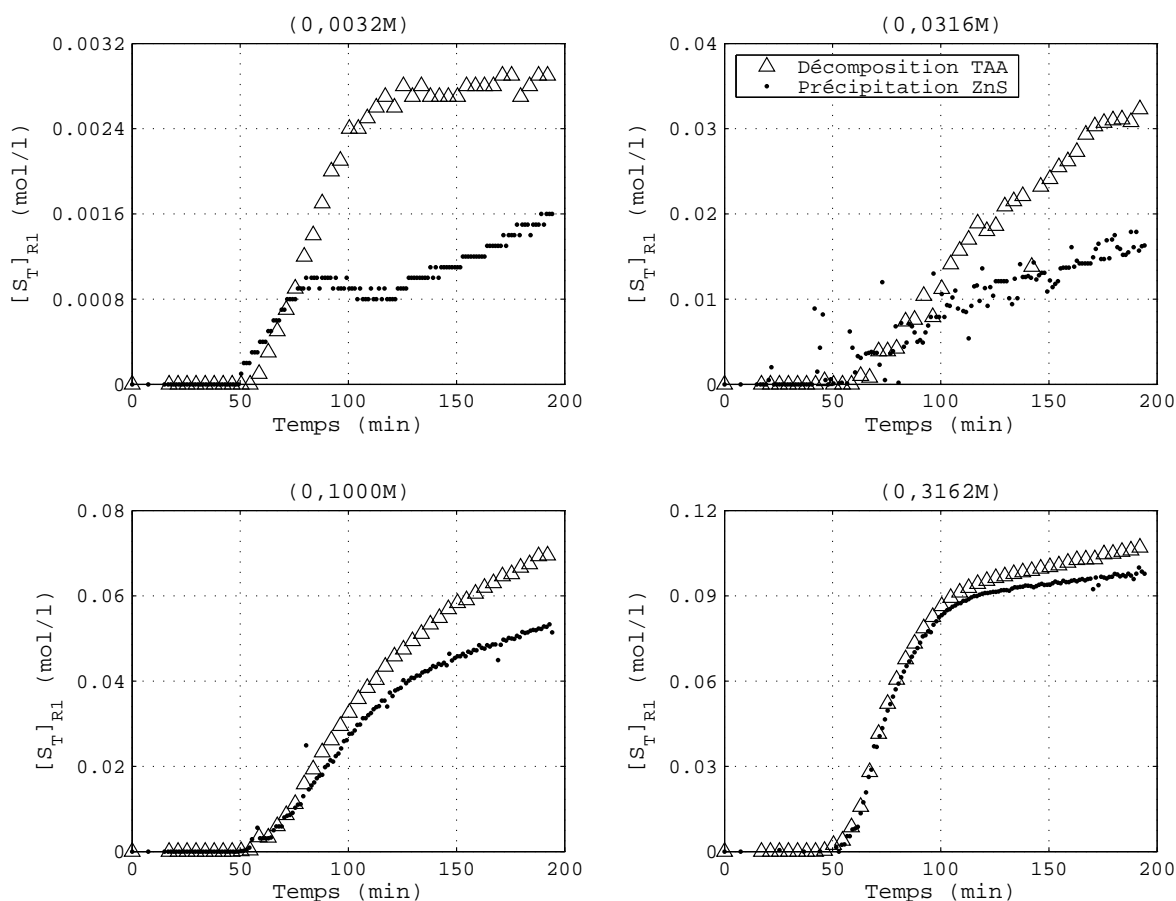


FIG. 2.18 – Soufre total formé dans le réacteur R1 en fonction du temps.

Au cours de chaque essai, nous avons suivi l'évolution de la composition de la solution en ions sulfures en fonction du temps. Ces deux méthodes de mesure permettent d'accéder à un très grand nombre d'information sur l'opération de précipitation. Nous en déduisons la masse de ZnS formé.

Une étude de précipitation de CdS réalisée par Libert et al. suppose que le dégagement de H_2S est négligeable car CdS (par analogie avec ZnS) possède une faible solubilité [Lib-2003b]. En revanche, l'écart est clairement observé entre les courbes (fig. 2.18), qui s'explique par une consommation de H_2S et par conséquent la formation de ZnS . Cet écart semble de moins en moins important quand on passe d'un pH élevé à un pH faible . Cela confirme que l'évacuation de H_2S est plus importante pour des valeurs faibles du pH .

2.3.6 Calcul du ZnS formé dans R1 par différence entre H_2S formé avec et sans $ZnSO_4$

A partir de l'équation 2.47 (page 109) nous calculons la quantité du solide ZnS en fonction du temps par la relation suivante :

$$[ZnS]_{R1} = [S_T]_{TAA} - [S_T]_{TAA+ZnSO_4} \quad (2.64)$$

La figure 2.19 représente l'avancement $\frac{[ZnS]_{R1}}{[ZnS]_{max}}$ de la formation du solide en fonction du temps pour différentes concentrations en acide nitrique. $[ZnS]_{max}$ représente la quantité de matière maximale qu'on peut précipiter, elle correspond à la concentration initiale : $[Zn^{2+}]_0 = 0,025$ M

Les particules apparaissent vers l'instant $t=50$ min ; cet instant représente le début effectif de la réaction. Généralement les monomères (les plus petites entités) de sulfure de zinc se forment à un temps inférieur à 50 min, Nomura et al. trouve un temps d'induction pour cette même concentration en TAA d'environ 15 min [Nomura-2000].

Cela montre que la méthode conductimétrique est incapable de détecter les toutes premières particules. Cependant, la méthode turbidimétrique reste le moyen le plus utilisé pour déterminer ce temps critique. Nous l'utiliserons pour mieux caractériser la formation des particules.

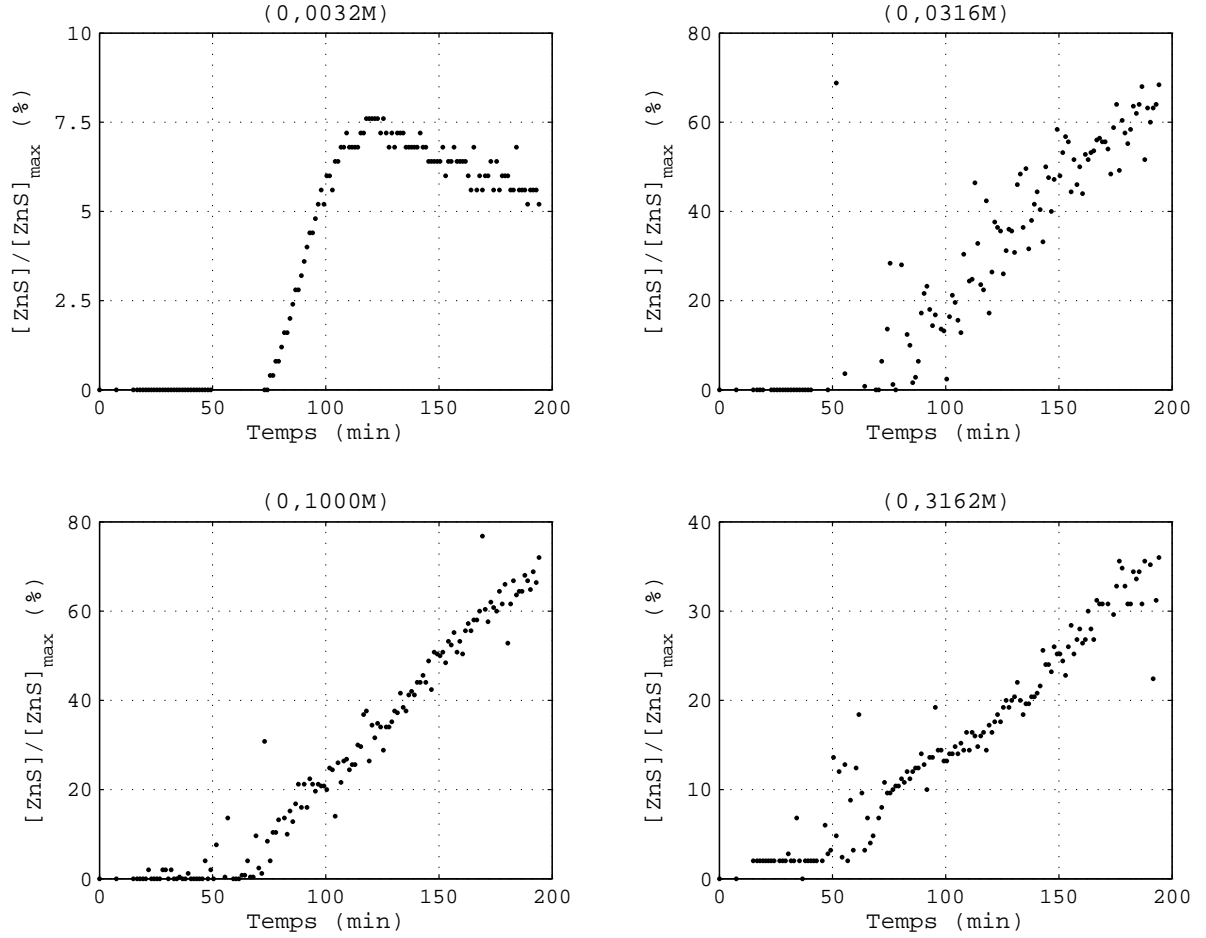


FIG. 2.19 – ZnS formé le réacteur R1 en fonction de temps.

2.3.7 Comparaison à la quantité de ZnS mesurée par prélèvement

Il s'agit simplement de comparer en fin de précipitation ($t = 195 \text{ min}$) la masse obtenue à partir d'un prélèvement de ZnS et par notre modélisation (fig. 2.19). Après séchage de l'échantillon, la masse de ZnS trouvée à $\text{pH}=1,5$ est environ 3,37 g alors que la concentration obtenue par le calcul est de l'ordre de 0,0154 mol/l correspondant à une masse de 3,75 g. La comparaison présente une différence de 10 %. Cela n'a rien de surprenant puisqu'il existe des facteurs non contrôlables influençant le prélèvement tel le collage des particules aux parois, l'homogénéisation du mélange, les fuites de H_2S au moment du prélèvement. Le tableau 2.9 ci-dessous représente toutes les masses de ZnS obtenues pour différentes concentrations initiales en acide nitrique. On constate que les résultats contenus dans le tableau 2.9 sont cohérents entre eux à l'exception de ceux correspondant à $\text{pH}=0,5$.

$[H^+]$ (mol/L)	pH ¹	m_{ZnS} ² (g)	m_{ZnS} ³ (g)
0,0032	2,5	0,49	0,30
0,0100	2,0	1,31	-
0,0316	1,5	3,37	3,75
0,1000	1,0	4,18	4,15
0,3162	0,5	0,03	2,21

¹Estimation du pH sans prendre en considération le coefficient d'activité ($pH = -\log[H^+]$)

²Quantité de ZnS obtenue en effectuant une seule expérience pour chaque valeur du pH

³Quantité de ZnS obtenue à partir du modèle : voir équation 2.64

TAB. 2.9 – Quantité expérimentales et calculées de ZnS formé (fig. 2.19).

2.3.8 Evolution de la sursaturation

La sursaturation est définie par rapport au sulfure de zinc dissous (Zn^{2+}, S^{2-}). A partir de l'équation 2.64, nous pouvons évaluer la concentration en ion zinc libre dans la solution du réacteur R1. La soustraction entre la concentration initiale en Zn^{2+} et la concentration consommée en ce dernier par le ZnS formé, permet d'aboutir à l'expression suivante :

$$[Zn^{2+}]_{R1}^{aq} = [Zn^{2+}]_{initiale} - [ZnS]_{R1} \quad (2.65)$$

On cherche maintenant la concentration en ion S^{2-} n'ayant pas réagi en solution. L'utilisation de l'équation 2.45 permet d'avoir en premier lieu la concentration en soufre total dans la solution du réacteur R1. Etant donné que la concentration en ion H^+ varie au cours de la synthèse, le coefficient d'activité doit être pris en considération pour évaluer la concentration en S^{2-} . Nous obtenons ainsi une expression similaire à celle décrite dans l'étude bibliographique (éq. 2.13 , page 24) :

$$[S^{2-}]_{R1}^{aq} = \frac{[S_T]_{R1}^{aq}}{\gamma_{C_{H^+}}^2 [H_3O^+]^2 / K_{a1} K_{a2} + \gamma_{C_{H^+}} [H_3O^+] / K_{a2} + 1} \quad (2.66)$$

Les constantes d'acidité K_{a1} , K_{a2} et le coefficient d'activité $\gamma_{C_{H^+}}$ sont calculés en fonction de la température respectivement à partir du tableau 2.4 et la figure 2.16.

Par la suite, la sursaturation sera évaluée facilement en utilisant la formule suivante :

$$S = \sqrt{\frac{[Zn^{2+}]_{R1}^{aq} [S^{2-}]_{R1}^{aq}}{K_{sp}}} \quad (\text{avec } K_{sp} = fct(T)) \quad (2.67)$$

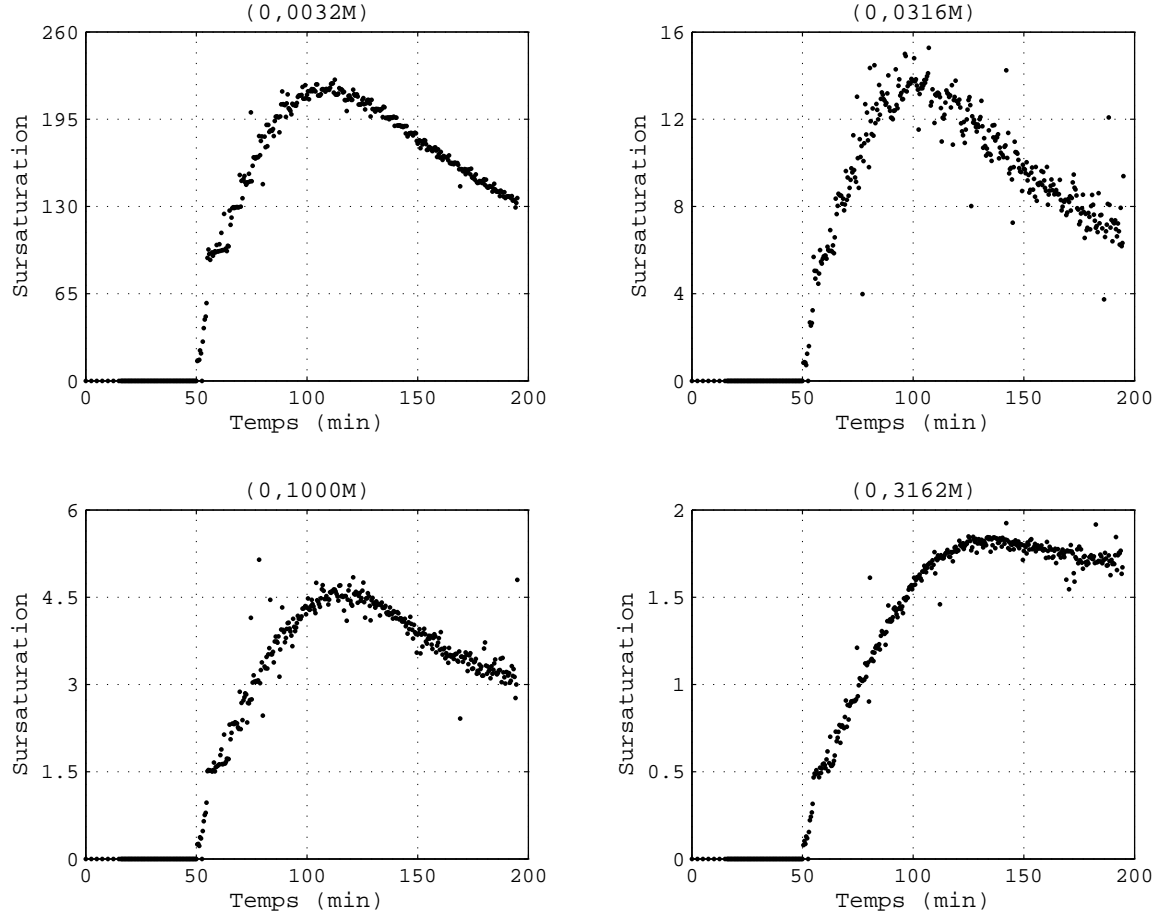


FIG. 2.20 – Sursaturation en fonction de temps.

La figure 2.20 résume l'étude dynamique et donne accès à la manière dont le ZnS est formé en fonction du temps. On remarque que l'augmentation de la sursaturation est comprise entre 50 et 100 min environ. Elle conduit à la formation des particules sous l'action de la température (décomposition du TAA) ; la vitesse de production de H_2S est beaucoup plus importante comparée à celle consommée par ZnS .

Cela signifie que l'évolution ultérieure de ces cristaux (croissance et agglomération) donnera lieu à une faible baisse de la sursaturation, car la concentration en ions sulfures diminue peu en cours de la synthèse. La complétion de la précipitation est bien loin d'être réalisée, cela se traduit aussi par l'excès de Zn^{2+} dans le milieu réactionnel.

Des courbes similaires sont observées dans plusieurs références dont celles obtenues par La-Mer pour les particules colloïdales monodisperses (fig. 2.5, page 26) [Matijevic-2000a], et par Sessieq pour les agrégats de NH_4Cl obtenus via la cristallisation en mode basculement (addition de KCl) [Sessieq-2000].

2.4 Conclusion

La précipitation homogène du sulfure de zinc avec une morphologie uniforme repose sur le contrôle des paramètres opératoires dont le pH est le plus important. L'élément clé de cette étude dynamique est l'utilisation de la thioacétamide comme source de H_2S . Cela signifie qu'on peut obtenir un milieu homogène en H_2S au cours du temps, et contrôler ainsi la morphologie.

Nous avons montré dans toutes les expériences réalisées en fonction du pH initial que la concentration en soufre total formé dans le réacteur R1 est inférieure lors de la précipitation comparée à la décomposition seule, la différence étant due au ZnS précipité.

La précipitation pour quatre valeurs du pH a été étudiée. Elle présente un optimum pour les pH intermédiaires (pH=1 et pH=1,5). A pH=2,5, la cinétique de décomposition du TAA , et donc l'apparition de la sursaturation sont lentes. Germination et croissance sont donc, elles aussi, lentes. A pH=1,5, la cinétique de décomposition du TAA , et donc la production de H_2S , sont rapides. Cependant, l'acidité du milieu conduit à une concentration en ion sulfure et donc à une sursaturation faibles.

On s'attend aussi à ce pH à la formation de composés, de type polycation, concurrençant celle du solide ZnS . Tout concourt à une précipitation à pH=0,5. Aux pH intermédiaires (pH 1 et 1,5), la décomposition de la TAA étant assez rapide et le niveau de sursaturation assez élevé, la précipitation est effective.

Dans la partie suivante, nous allons compléter cette étude dynamique et examiner la formation des agglomérats de ZnS en temps réel. D'autres méthodes d'analyses seront utilisées, dont la microscopie électronique, pour interpréter qualitativement les images, la granulométrie pour suivre l'évolution des distributions de taille ainsi que la turbidimétrie pour détecter la présence des petites particules.

Après deux parties l'une décrivant l'étude paramétrique et l'autre les propriétés physico-chimiques du milieu réactionnel, ce chapitre s'attache à montrer les mécanismes de formation du sulfure de zinc sous les aspects morphologique, granulométrique et turbidimétrique.

Le but est de tirer des informations sur la construction des agglomérats à structure multi-échelle. L'étude expérimentale consiste donc à étudier des images obtenues au MEB, les distributions granulométriques ainsi que les spectres turbidimétriques.

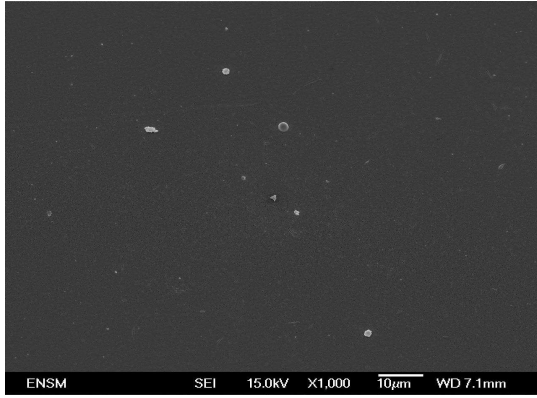
3

Evolution morphologique lors de la précipitation homogène de ZnS

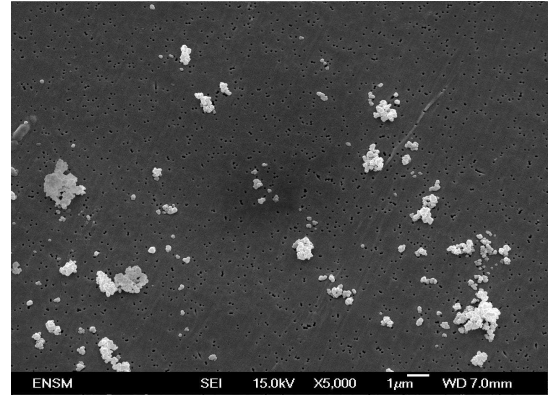
3.1 Données microscopiques sur l'évolution morphologique

Les appareils permettant d'accéder à l'information morphologique sont principalement la microscopie électronique et la microscopie optique. Puisque les particules sphériques de ZnS ont une taille inférieure à $3\ \mu m$, l'utilisation de la microscopie optique est impossible si on veut observer des cristallites de taille moyenne entre 10 et 40 nm. Actuellement, dans le domaine de la précipitation, l'information morphologique se réduit souvent à une photo d'ensemble ou d'une seule particule. L'étude morphologique se borne donc à une étude qualitative [Michel-1999]. La quantification de cette morphologie dans notre étude est encore peu répandue et reste très manuelle. Cela ne peut en aucun cas constituer une étude précise de la morphologie, puisque la photographie d'une seule particule ne peut être statistiquement représentative de l'échantillon. Notre raisonnement sera basé sur l'observation et s'appuie sur les deux premiers chapitres expérimentaux ainsi que sur l'étude bibliographique. Le prélèvement des échantillons au cours de la synthèse donne les résultats suivants (pH=1,5, $[TAA]=0,1\ M$, $[ZnSO_4]=0,025\ M$, $N=700\ rpm$ et $T=80\ ^\circ C$).

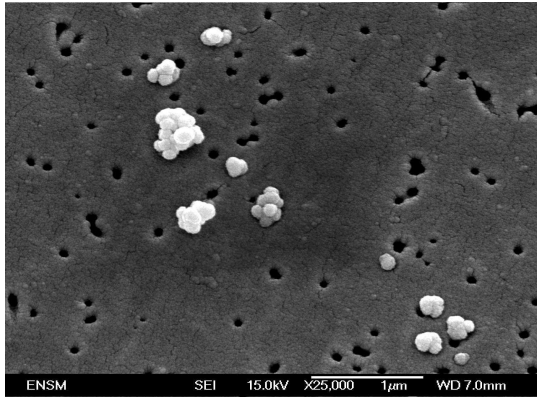
Prélèvement à $t = 65$ min



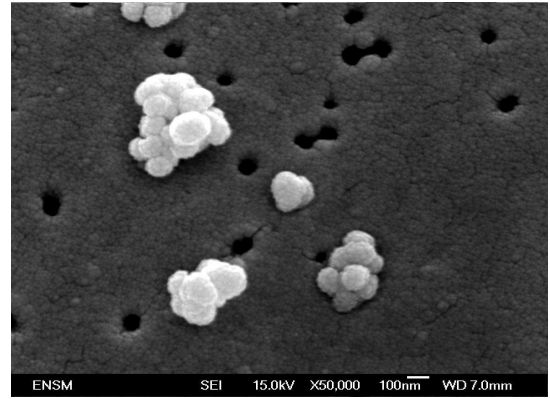
a – Agrandissement x1000



b – Agrandissement x5000



c – Agrandissement x25000

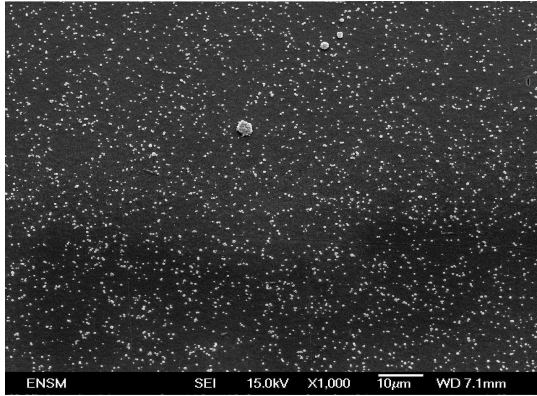


d – Agrandissement x50000

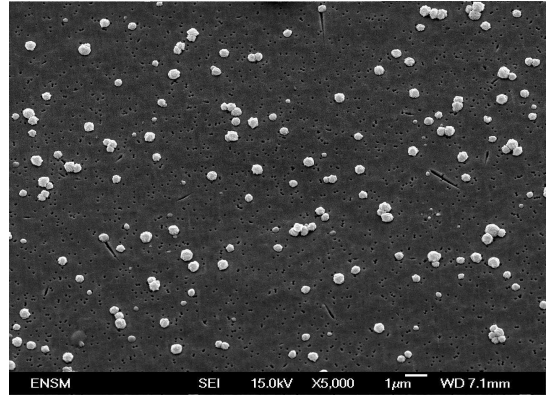
FIG. 3.1 – Formation de ZnS à $t=65$ min pour différents agrandissements.

La figure 3.1 montre le début de formation des particules sphériques de ZnS . La sursaturation étant faible, la quantité d'échantillon obtenue est aussi faible. Eshuis et Koning supposent que la formation de ces sphères est précédée par la formation des cristallites assemblées en fibres ou chenilles [Eshuis-99], alors que Williams et al. montre des images où les particules sphériques possèdent des noyaux constitués d'une seule cristallite hexagonale appelée « Single-crystal core ». Nous avons réalisé un prélèvement à $t=55$ min et nous n'avons observé ni des cristallites isolées ou fibrées (chenilles) ni des noyaux en cristallite. On observe la naissance des particules sphériques ($d_{moy}=150$ nm) qui sont formées à partir d'une agglomération des cristallites ($d_{moy}=13$ nm). La surface externe de ces particules est parfaitement homogène (pas de texture fibreuse). Une autre échelle de taille est aussi observée, elle est constituée par l'agglomération de plusieurs particules sphériques.

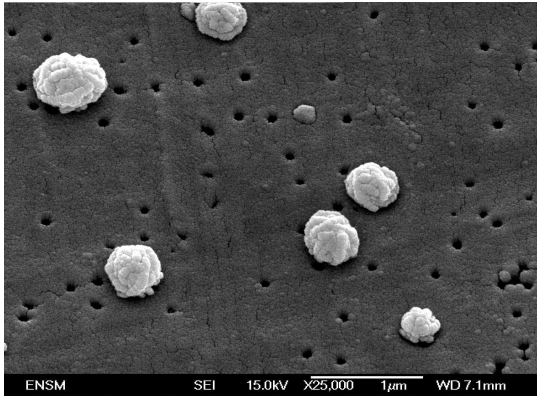
Prélèvement à $t = 75$ min



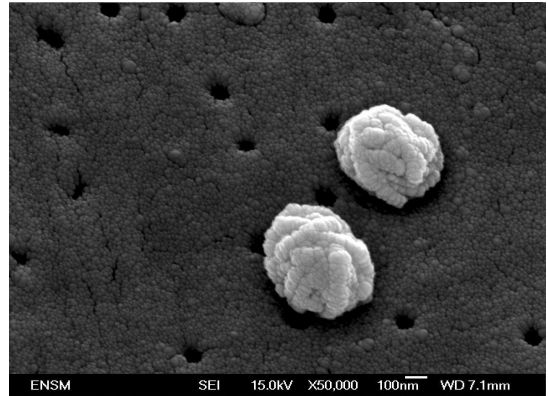
a – Agrandissement x1000



b – Agrandissement x5000



c – Agrandissement x25000

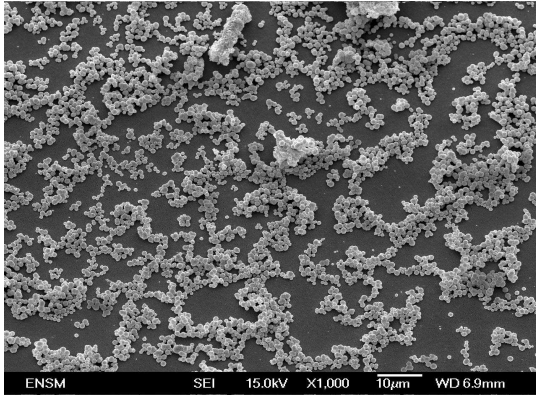


d – Agrandissement x50000

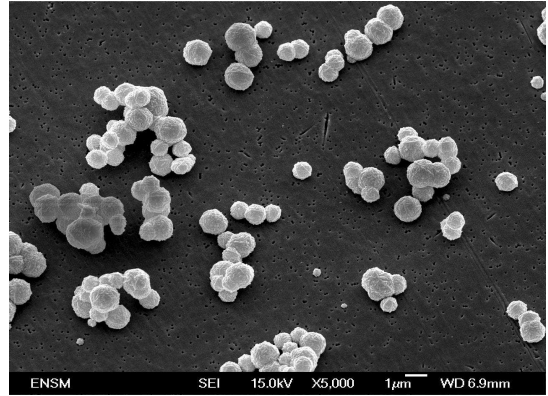
FIG. 3.2 – Formation de ZnS à $t=75$ min pour différents agrandissements.

La figure 3.2 montre la formation des particules sphériques ($\cong 0,45 \mu m$) en grande quantité 10 min après le premier prélèvement. Les images nous informent que ces particules ne sont pas encore agglomérées et qu'une bonne dispersion est obtenue. Les agglomérats constitués des particules sphériques à $t=65$ min ont disparu et de nouvelles particules sphériques plus grandes sont obtenues. Il est possible que ces particules sphériques de taille moyenne de 100 nm continuent à être reproduites et s'agglomèrent en fibre pour donner toujours des formes sphériques (> 100 nm). Il est possible aussi que les germes monocristallins créés par germination restent des monocristaux en conservant un diamètre constant tout au long de la phase de croissance, dans ce cas, les particules sphériques ne seraient formées que par des cristallites (pas d'échelle de taille intermédiaire).

Prélèvement à $t = 90$ min



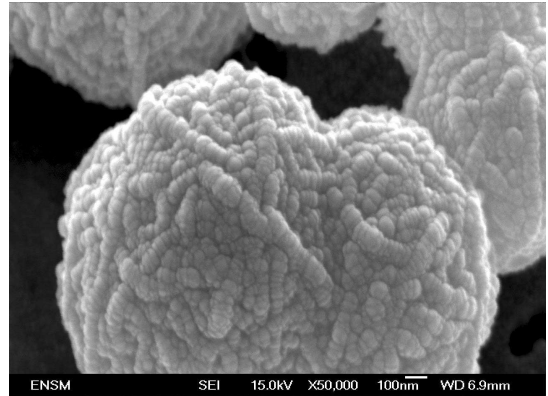
a – Agrandissement x1000



b – Agrandissement x5000



c – Agrandissement x25000



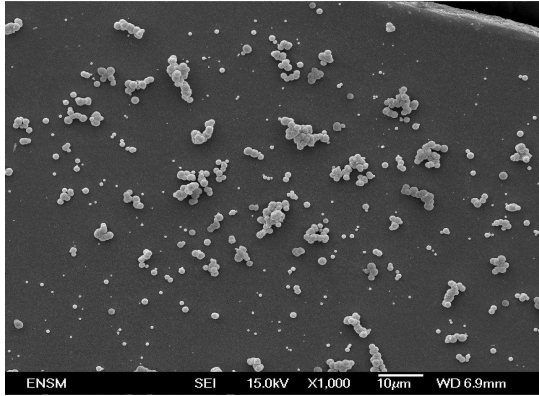
d – Agrandissement x50000

FIG. 3.3 – Formation de ZnS à $t=90$ min pour différents agrandissements.

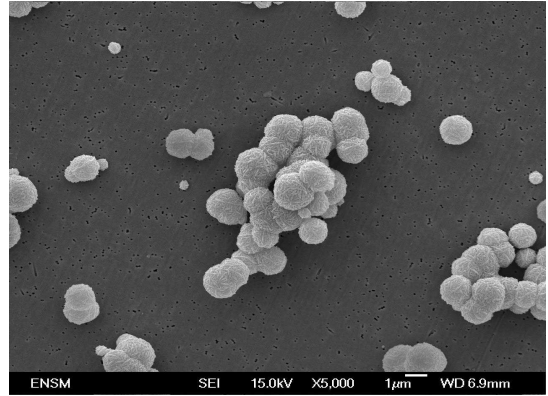
A $t=90$ min la solution présente une sursaturation importante, la figure 3.3a montre le début d'agglomération des particules sphériques. Ces dernières sont collées entre elles sur une faible surface de contact (fig. 3.3c), ceci explique la porosité qui existe entre ces particules.

Sur la figure 3.3d on voit une sorte de fusion de boules (la surface de contact est supérieure). En effet, quand deux particules s'agglomèrent, des cristallites en solution viennent s'agréger sur ces dernières et leurs taille augmente ; croissance par diffusion [Will-1985]. Nous observons aussi une texture fibreuse plus nette et les cristallites semblent plus fines.

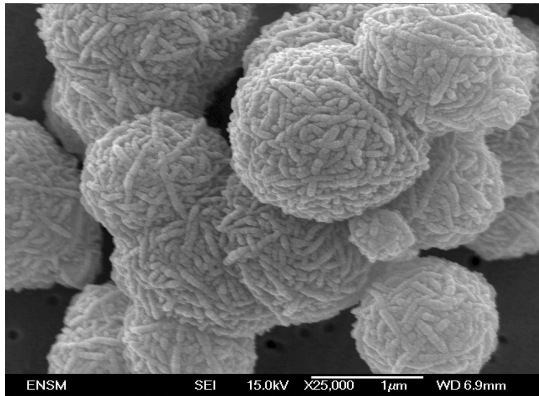
Prélèvement à $t = 120$ min



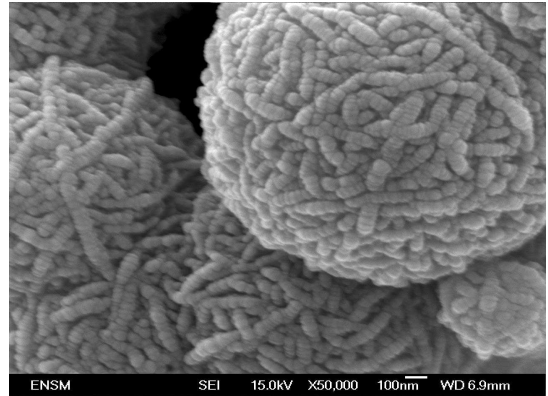
a – Agrandissement x1000



b – Agrandissement x5000



c – Agrandissement x25000



d – Agrandissement x50000

FIG. 3.4 – Formation de ZnS à $t=120$ min pour différents agrandissements.

Dans la figure 3.4 on constate la disparition de beaucoup de particules sphériques isolées au profit d'agglomérats. Néanmoins, on observe toujours des particules sphériques de petite taille non agglomérées, cela pourrait confirmer la production de nouvelles cristallites (production de H_2S). Par comparaison aux figures 3.3d et 3.4d, les particules donnent lieu à une porosité non négligeable, particulièrement à $t=195$ min (images non montrées dans cette partie).

Pour le même type de particules, Scholz et al. explique que ces pores sont remplis principalement d'eau et de réactifs chimiques. L'eau dans les pores réagit partiellement avec ZnS et forme des sulfates hydratés. Les réactifs utilisés pour la précipitation jouent le rôle de ligands en entourant les surfaces des cristallites (création d'espaces) [Scholz-1998]. Expérimentalement, la porosité formée par ce processus d'agglomération peut être estimée à 35 %.

Lidell et Summers, en utilisant la théorie de Mie, estiment cette porosité à 24 % pour des particules dont la taille est comprise entre 0,63 et 1,32 μm [Lidell-2004].

3.2 Scénarii sur l'évolution de la morphologie par MEB

Afin d'expliquer l'évolution de la morphologie des particules de sulfure de zinc, les figures 3.5 et 3.6 donnent des indications précieuses vis-à-vis du mécanisme de formation de ces particules en fonction du temps. Les microphotographies présentées sur ces figures sont celles d'échantillons de sulfure de zinc prélevés à des stades plus précoces que ceux de la figure 1.2 (page 66). Notre raisonnement portera cette fois sur l'observation directe des images. Dans cette partie nous présentons deux interprétations en se limitant aux deux premières échelles de tailles.

Premier scénario Les cristallites (échelle 1) s'agrègent pour former des petits agglomérats primaires sphériques (échelle 2) (fig. 3.5a). Ces agglomérats primaires s'agglomèrent sous forme d'une seule particule sphérique pour donner une autre taille d'échelle appelée agglomérat secondaire (échelle 3) (fig. 3.5b). Ces dernières se mettent à grossir pour atteindre une taille relativement importante en conservant la forme sphérique (fig. 3.5c).

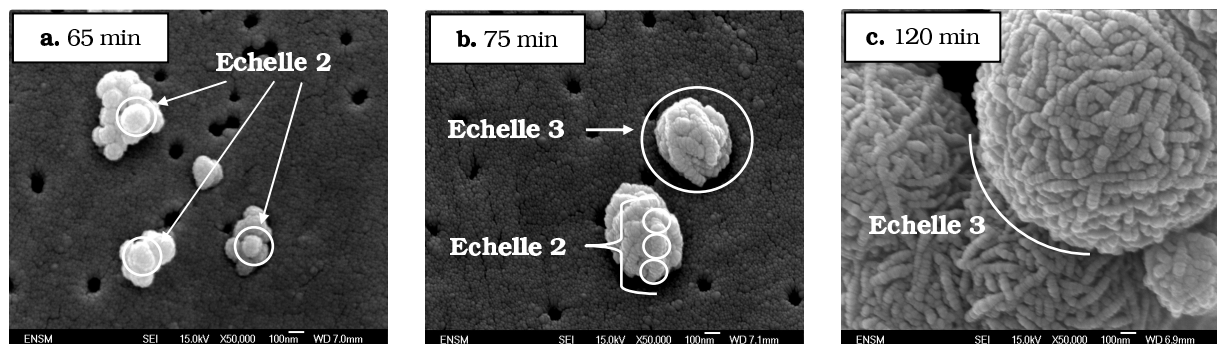


FIG. 3.5 – Evolution des échelles de tailles de ZnS au cours du temps; Premier scénario.

Remarque : Quand la sursaturation est suffisante ($t \geq 55 \text{ min}$), l'apparition des cristallites (échelle 1) est brutale et instantanée ($< 50 \text{ nm}$). Ces cristallites s'agrègent pour former des agglomérats primaires (échelle 2). Etant donné que la germination n'est pas limitée au début de la précipitation (génération en continu de H_2S), de nouvelles cristallites se reforment au fur et mesure que de nouvelles molécules de thioacétamide se décomposent en solution; on parle ici d'une germination continue [Eshuis-99].

Deuxième scénario Les cristallites vont se coller entre elles pour former des agglomérats primaires (échelle 2) en solution (fig. 3.6d). Ces cristallites seront superposées l’une sur l’autre pour réaliser une texture fibreuse (agglomération orientée) ; les agglomérats multi-échelles sont déjà constitués (fig. 3.6e). On constate que ces cristallites, observables, constituant ce système d’agglomérats gardent approximativement le même diamètre. Dans ce cas là, des agglomérats primaires (échelle 2) et des agglomérats secondaires (échelle 3) croissent apparemment homothétiquement mais en laissant apparaître une structuration plus nette au cours de cette évolution (fig. 3.6f).

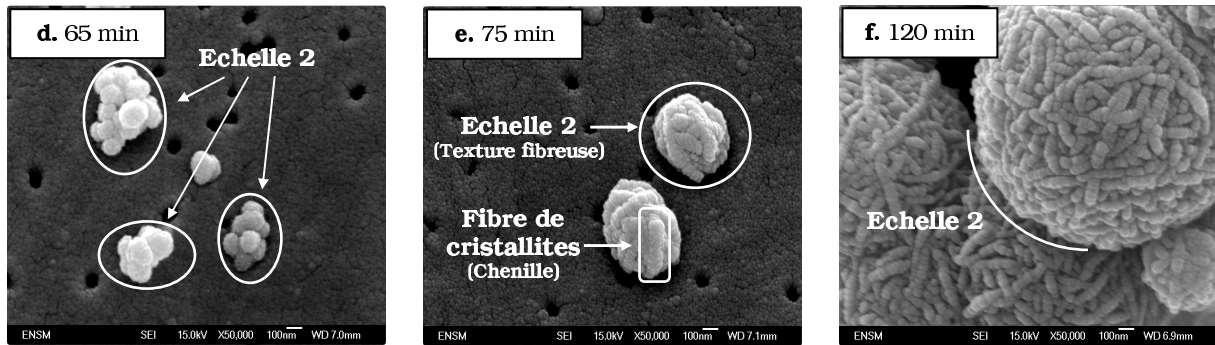


FIG. 3.6 – Evolution des échelles de tailles de ZnS au cours du temps ; Deuxième scénario.

Ces deux approches du mécanisme de formation de ZnS nous amènent à contrarier l’hypothèse proposé par Eshuis et al. où la formation des fibres de cristallites se fait avant la création des agglomérats sphériques (voir l’étude bibliographique à la page 25) [Eshuis-1994]. Cependant, nous proposons une nouvelle classification pour les agglomérats de ZnS :

- La première échelle est constituée des cristallites, leurs taille est comprise entre 1 et 40 nm.
- La deuxième échelle représente des agglomérats primaires (particules sphériques), leurs taille est comprise entre 1 et 6 μm .
- La troisième échelle est constituée des agglomérats secondaires de taille moyenne comprise entre 6 et 50 μm .

3.3 Cinétique de croissance

Pour s'assurer que les particules de ZnS croissent dans une suspension homogène sans sédimentation, on calcule la vitesse de chute d'une particule sphérique unique dans le milieu réactionnel. La vitesse de sédimentation, u , pour une particule sphérique de diamètre, d_3 , de densité, ρ_s , est donnée par l'équation 3.1. η représente la viscosité du milieu de masse volumique ρ_0 et g est l'accélération de la pesanteur.

$$u = \frac{d_3^2 g (\rho_s - \rho_0)}{18\eta} \quad (3.1)$$

Dans une expérience où le pH est égal à 1,5 et l'agitation est nulle, les particules sphériques ont un diamètre moyen d'environ $3 \mu m$. La valeur de la masse volumique de ZnS est égale à $4,1.10^3 \text{ kg/m}^3$ [Nomura-2000]. La viscosité et la masse volumique de l'eau à $T=80 \text{ }^\circ\text{C}$ prennent respectivement les valeurs $0,355.10^{-3} \text{ kg/m.s}$ et $0,972.10^3 \text{ kg/m}^3$ [Weast-1988], alors que l'accélération de la pesanteur $g=9,8 \text{ m/s}^2$. Nous en déduisons la vitesse de sédimentation $u=4,32.10^{-3} \text{ cm/s}$. Dans le réacteur R1, la demi hauteur de la suspension en moyenne est estimée à 7,5 cm. Une particule atteint donc en moyenne le fond du réacteur en 29 min. Dans le cadre de notre étude, nous avons toujours utilisé une forte agitation qui assure l'homogénéité du milieu réactionnel sans que la sédimentation intervienne.

Nous allons montrer dans cette section par quel mécanisme les particules sphériques croissent. La figure 3.7 montre le diamètre moyen des particules sphériques (d_3) en fonction du temps. Ce diamètre est obtenu à partir des images du MEB (fig. 3.5).

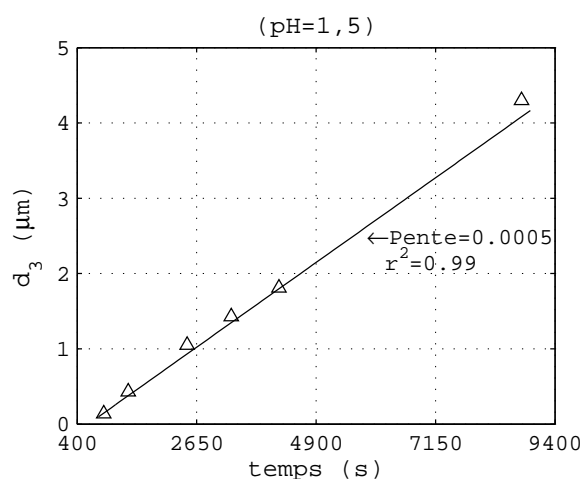


FIG. 3.7 – Diamètre moyen des particules sphériques en fonction du temps.

Après germination, le diamètre des particules croît proportionnellement au temps. Supposons d'abord que la vitesse de croissance est limitée par la diffusion de quelques espèces en solution jusqu'à la surface du cristal suivi de leur incorporation au réseau cristallin.

Nous examinons maintenant la cinétique de croissance en faisant quelques hypothèses. C'est un système complexe et nous pouvons seulement obtenir, au mieux, une description qualitative. Après germination, dans l'étape préliminaire de croissance, on suppose que la concentration en Zn^{2+} est homogène dans le réacteur R1 comparée à celles des ions S^{2-} , HS^- et H_2S , et que la vitesse de croissance des particules est limitée par la diffusion de l'une de ces trois espèces soufrées. Dans ce contexte, nous cherchons la concentration, c_0 , de l'espèce diffusée en utilisant le bilan de transfert de matière autour d'une particule sphérique :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -div(c\vec{v} - D\overrightarrow{grad}c) \quad (3.2)$$

En supposant que la vitesse moyenne est négligeable ($\vec{v}=0$) [Peczalski-2000] et qu'un état stationnaire est atteint ($\frac{\partial c}{\partial t} = 0$), l'équation 3.2 devient,

$$\begin{aligned} div(D\overrightarrow{grad}c) &= 0 \\ r^2 \frac{\partial c}{\partial r} &= cte \\ c &= \frac{c_1}{r} + c_2 \end{aligned} \quad (3.3)$$

Quant aux conditions aux limites on a ; quand r tend vers l'infini, $c = c_2 = c_0$, et quand $r = R$ (où R est le rayon de la particule) $c = 0$, d'où $c_1 = -c_0 R$. La densité de flux devient,

$$\begin{aligned} J_r &= -D \frac{\partial c}{\partial r} \\ J_R &= -\frac{D \cdot c_0}{R} \end{aligned} \quad (3.4)$$

D'une manière générale, le flux molaire diffusif, J , est la variation de nombre de mole, n , par unité de surface, S , et par unité du temps ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$), son expression mathématique est :

$$-J_R = \frac{dn}{Sdt} = \frac{1}{\Omega} \frac{dR}{dt} \quad (3.5)$$

De l'équation 3.4 et 3.5, le diamètre, d_p , des particules sphériques en fonction du temps, t , s'exprime par :

$$d_p = \sqrt{8D\Omega c_0 t} \quad (3.6)$$

Où Ω est le volume unitaire de ZnS dans un cristal égal à 4.10^{-32} m^3 [Nomura-2000], c_0 , est la concentration de l'espèce soufrée diffusée de la solution vers la surface du cristal.

Connaissant expérimentalement $d_p = f(t)$, on peut en déduire c_0 est donc la nature de l'espèce diffusante (si la diffusion est limitante).

Willams et al. ont trouvé expérimentalement que le diamètre des particules est proportionnel à la racine carré de t et que l'effet diffusant est HS^- [Will-1985]. Contrairement à Willams, nos résultats expérimentaux montrent que le diamètre des particules est proportionnel au temps. Dans le calcul précédent, nous avons considéré que la concentration en espèce diffusée loin de la particule c_0 est constante, alors qu'en réalité $[H_2S]$, $[HS^-]$ et $[S^{2-}]$ sont fonction du temps et de la température (expérimentalement $[HS^-]$ varie de $1,3 \cdot 10^{13}$ à $2,7 \cdot 10^{13} \text{cm}^{-3}$). Un calcul rigoureux tiendrait compte de l'évolution de la concentration ou de la sursaturation. Ces dernières (fig. 2.20, page 125) montrent qu'elles ne peuvent expliquer $d_p \propto t$ dans le cadre d'une diffusion limitante.

Conséquence : le diamètre (d_3) est proportionnel au temps. Le transport de soluté, c-à-d la convection-diffusion, n'étant pas l'étape limitante de la croissance, il nous faut envisager une réaction interfaciale lente associée ou non à l'agglomération. Une interprétation plus avancée sera présentée dans le paragraphe 3.6 à la lumière des autres résultats expérimentaux.

3.4 Evolution des distributions granulométriques

Les expériences sont toutes réalisées en présence d'agitation du milieu réactionnel. La distribution granulométrique des échantillons au cours de la synthèse permet de vérifier en continu l'évolution de la taille des particules de ZnS . Ces distributions présentées dans la figure 3.8 représentent des distributions granulométriques moyennes calculées à partir de l'analyse de trois échantillons pour chacune d'elles.

Le sulfure de zinc a une forte tendance à s'agglomérer, tendance qui, dans les conditions expérimentales utilisées, est beaucoup plus sensible à la vitesse de production qu'à l'agitation [Aoun-1996]. Cette agglomération est suggérée suite au développement d'un second pic pour les grandes particules sur la courbe de distribution de taille des particules. Après identification par comparaison avec les mesures sur le MEB, ces particules sont bien des agglomérats correspondant à la quatrième échelle de taille (fig. 3.4d).

On constate la transformation de la matière (soluté, cristallites...) en particules distinctes de taille moyenne est d'environ $1 \mu\text{m}$, et qui se manifeste par la formation des agglomérats au début de la synthèse ($65 < \text{temps} < 90 \text{ min}$). Cette évolution se traduit aussi par la transition d'un lot de particules de faible taille à large distribution, qui se resserre au cours du temps vers des tailles de particules importantes.

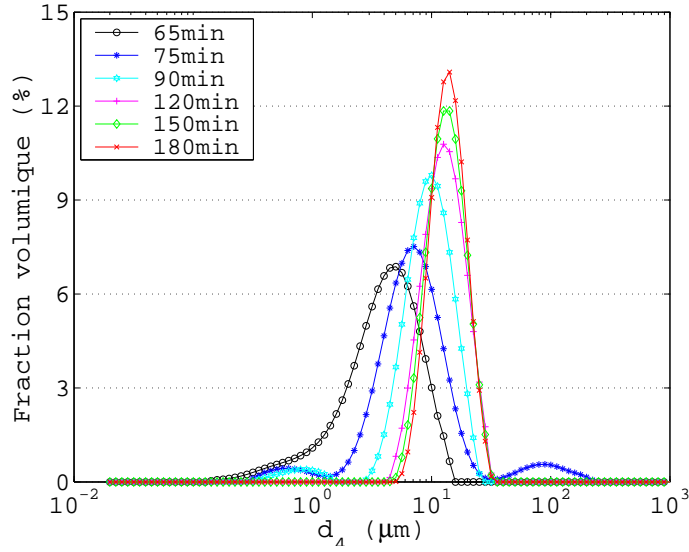


FIG. 3.8 – Evolution des Distributions granulométriques des agglomérats au cours de la synthèse

Considérons maintenant le cas où les particules sont formées dans l'étape de germination pendant un interval Δt , et continuent à grandir au cours du temps . Après un certain temps t , il y aura formation d'autres germes qui constitueront les futures particules sphériques et agglomérats; différentes tailles de particules seront donc obtenues aux différents temps de la synthèse. Ceci peut être observé sur la figure 3.9 à propos des sphères constituant la troisième échelle.

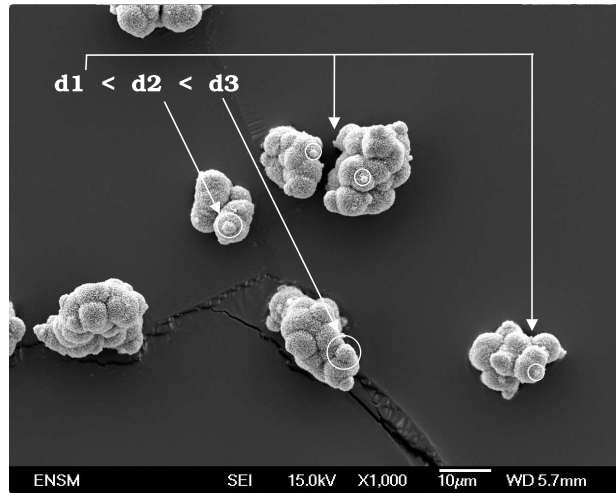


FIG. 3.9 – Différentes tailles de particules sphériques présentes dans des agglomérats de quatrième échelle à $t=195$ min.

Plusieurs auteurs ont observé expérimentalement [Will-1985] [Wang-2006] et théoriquement [Park-2001] [Lib-2003b] la présence des distributions étroites au niveau de la troisième échelle (sphères) sans effet agitation. Notre étude montre également qu'on peut obtenir des distributions granulométriques étroites au niveau de la quatrième échelle.

3.5 Evolution de la turbidité

Nous utilisons la méthode turbidimétrique afin de caractériser la dynamique de la précipitation. Rappelons que la turbidité est un moyen pour détecter la présence d'une suspension. La valeur de la turbidité est nulle au moment du mélange des réactifs (pas encore de cristaux formés). Une évolution ultérieure de la turbidité signifie que la précipitation se produit.

Pour étudier la turbidité en fonction du temps, nous restons en harmonie avec l'étude morphologique et granulométrique dans le choix des paramètres opératoires de précipitation. Ces derniers sont les suivants : $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $N=700\text{ tr/min}$, $[TAA]=0,1\text{ M}$ et $[ZnSO_4]=0,025\text{ M}$ avec un $\text{pH}=1,5$ en acide nitrique. Ces résultats seront complétés pour les $\text{pH}=0,5$; 1 et 2,5. Un examen des spectres turbidimétriques en fin de précipitation sera aussi effectué.

3.5.1 Turbidité en fonction du temps

La figure 3.10 présente la variation de la turbidité (présence de particules en suspension) en fonction du temps pour diverses longueurs d'ondes. L'examen des courbes montre que la valeur de la turbidité est pratiquement la même pour les différentes longueurs d'ondes entre le début et la fin de l'expérience. Elle augmente à partir d'un temps de 75 min alors que les particules sont déjà formées à $t=65\text{ min}$ dans le réacteur (voir même avant), puis elle diminue brusquement et tend vers une valeur constante.

Il a été observé que le collage des particules sur les lentilles de l'appareil turbidimétrique est important. Les particules, présentant des caractéristiques d'hydrophobie, se collent sur les parois du réacteur et les sondes. La figure 3.11 montre cet effet de collage de particules qui conduit à la formation de grandes plaquettes. Elle induit une perte au niveau de la masse totale du produit final.

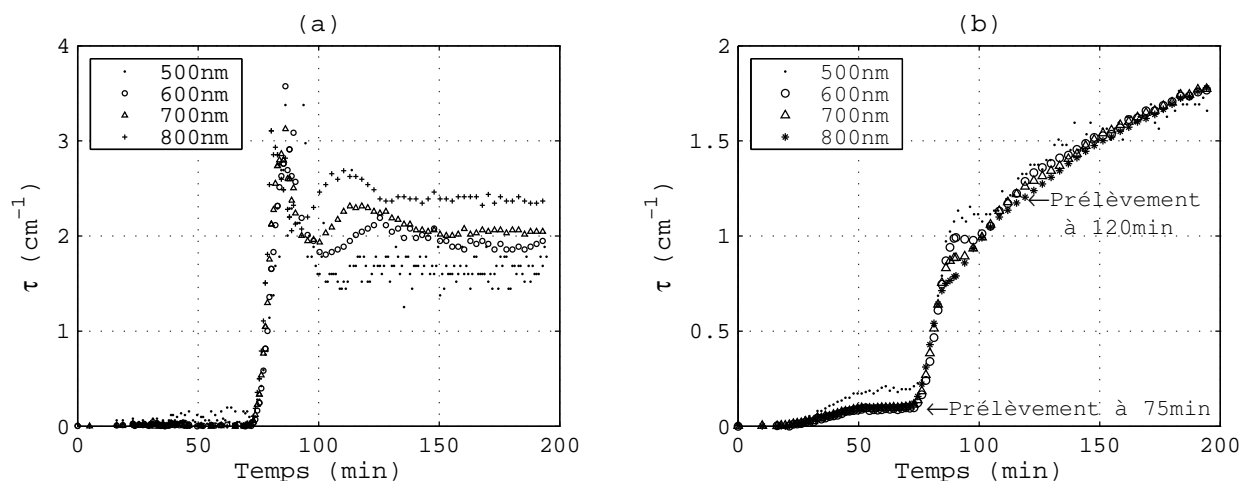


FIG. 3.10 – Mesure de la turbidité à différentes longueurs d’ondes en fonction du temps à pH=1,5 ; (a) et (b) correspondent respectivement aux expériences observées avec collage et sans collage des particules sur les lentilles de la sonde turbidimétrique.

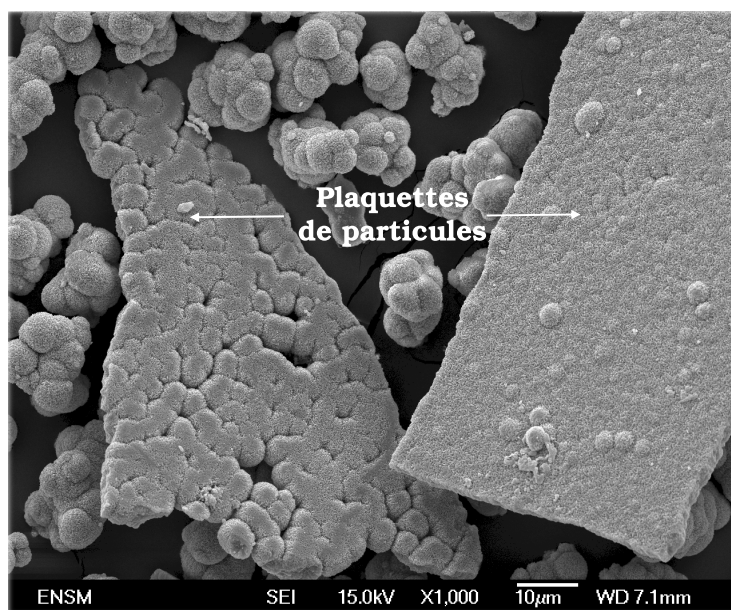


FIG. 3.11 – Collage des particules sur les parois en verre.

Afin d'éviter le collage des particules sur les lentilles de la sonde turbidimétrique, nous sommes amenés à chercher une autre technique expérimentale : Les pales de l'agitateur sont mises devant l'espace optique de la sonde turbidimétrique afin de forcer le passage du fluide à travers ce dernier. En fin d'expérience, nous n'avons plus observé de particules collées sur les lentilles. Les résultats sont illustrés sur la figure 3.10b où la valeur de la turbidité augmente en fonction du temps.

Les courbes obtenues sont toutes superposées quelle que soit la valeur de la longueur d'onde enregistrée. La variation de la turbidité au cours du temps signifie qu'il y a une formation des particules en solution. En effet, ces deux images obtenues au MEB (figures 3.2b et 3.4b) correspondent respectivement aux prélèvements effectués à 75 min et 120 min (fig.3.10b), la comparaison de ces deux points de prélèvement reflète la formation des agrégats. Nos travaux ont montré que la précipitation peut être détectée par la turbidimétrie alors qu'elle n'est observée ni par le MEB ni par l'oeil humain.

Une analyse plus fine des spectres turbidimétriques peut être réalisée. Nous ferons l'hypothèse que la suspension est monodisperse à un instant donné. Le sulfure de zinc, n'absorbant pas la lumière dans la gamme de longueur d'onde étudiée, l'extinction du faisceau lumineux n'est due qu'à la diffusion. Rappelons (éq. 2.9 à la page 49) que la turbidité d'une suspension monodisperse obéit à la relation :

$$\begin{aligned}
 \tau &= N_p C_{sca} \\
 &= N_p Q_{sca} \frac{\pi}{4} d_p^2 \\
 &= 1,5 Q_{sca} \frac{\phi}{d_p}
 \end{aligned} \tag{3.7}$$

N_p , C_{sca} , Q_{sca} et ϕ sont respectivement la concentration en particule, la section efficace de diffusion, l'efficacité de diffusion et la fraction volumique en ZnS .

L'indice de réfraction du sulfure de zinc dépend peu de la longueur d'onde ; nous le prendrons égal à 2,35. L'indice relatif dans une suspension aqueuse est donc égal à 1,77. L'efficacité de diffusion dépend de l'indice de réfraction relatif et du paramètre de taille sans dimension $\alpha = \frac{\pi d_p}{\lambda}$, où λ est la longueur d'onde mesurée dans l'eau $\lambda = \frac{\lambda_0}{n_{eau}}$ et λ_0 est la longueur d'onde dans le vide. Le tableau suivant présente les valeurs de l'efficacité de diffusion en fonction du paramètre de taille (sont indiquées aussi la taille et la longueur d'onde correspondante).

λ (nm)	d_p (μm)	α	Q_{sca}
800	0,15	0,78	0,19
700	0,15	0,89	0,32
600	0,15	1,04	0,57
500	0,15	1,25	1,06
500	0,24	2	3,27
500	0,3	2,5	4,73
500	0,36	3	4,9
500	0,48	4	2,83
500	0,6	5	2
500	1,2	10	2,4
500	2,4	20	2,4
500	6	50	2,2
500	15	125	2,33
500	30	250	2,43

TAB. 3.1 – Valeurs de l’efficacité de diffusion en fonction du paramètre de taille.

Nous pouvons en tirer les conclusions suivantes :

- comme il est le plus souvent rencontré, l’efficacité de diffusion est pratiquement constante et égale à 2,4 quand le paramètre de taille est supérieur à 4, c-à-d pour des particules de *ZnS* plus grandes que 0,5 μm . Cette taille de transition est obtenue à $t=75$ min.
- en dessous de cette valeur, l’efficacité de diffusion et donc la turbidité sont fonction du paramètre de taille, c-à-d, de la taille et de la longueur d’onde. Pour une taille donnée, la turbidité est une fonction décroissante de la longueur d’onde. Pour une longueur d’onde donnée, la turbidité est une fonction croissante de la taille.

Utilisons ces données pour l’interprétation des courbes turbidimétriques (fig. 3.10).

- L’état final ($t=195\text{min}$) de la suspension fait apparaître des agglomérats de taille moyenne 26,7 μm constitués de sphères de 4,7 μm . Il a été vu précédemment que la masse de *ZnS* en fin de précipitation est égale à 3,37 g à $\text{pH}=1,5$. Connaissant la valeur de la turbidité, l’équation 3.7 conduit à une valeur de la taille finale égale à 5,6 μm . Cette valeur, comprise entre les échelles 3 et 4, correspond plus aux sphères de l’échelle 3. Il peut être noté que les agglomérats de l’échelle 4 sont petits, poreux et laissent apparaître très distinctement les sphères de l’échelle 3 constituées d’un matériau très diffusant. On s’attend donc que la contribution de la troisième échelle à la diffusion de la lumière soit très importante.

On peut distinguer différentes périodes dans les courbes turbidimétriques (pH=1,5) :

- Entre 50 et 75 min, la turbidité est une fonction décroissante de la longueur d'onde ; on forme de petites particules de quelques centièmes ou dixièmes de microns. Cependant, les valeurs de turbidité restent faibles. Le nombre de particules formées et leur taille sont faibles.
- Entre 75 et 90 min, la turbidité augmente brutalement et semble peu dépendante de la longueur d'onde. Ceci est le signe de particules assez grosses ($>0,5 \mu\text{m}$).
- Entre 90 et 100 min, la turbidité est de nouveau une fonction décroissante de la longueur d'onde, indiquant la formation de petites particules.
- Au delà de 100 min, la turbidité ne dépend pas de la longueur d'onde. Il n'y a que de grosses particules ($>0,5 \mu\text{m}$).

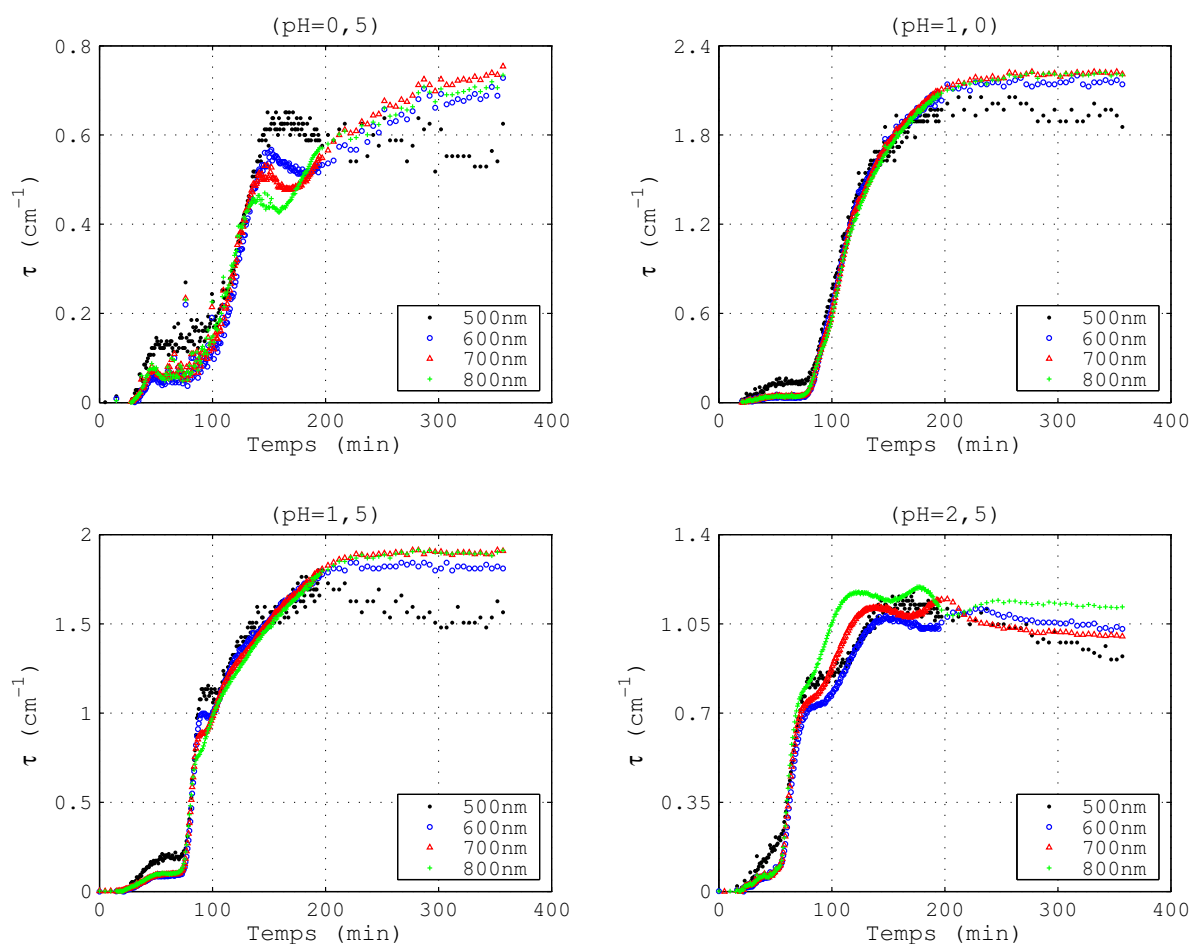


FIG. 3.12 – Mesure de turbidité en fonction du temps à différents pH.

Une interprétation plus avancée sera présentée dans le paragraphe 3.6 à la lumière des autres résultats expérimentaux. Cet enchaînement se retrouve aux trois autres pH (fig. 3.12) à l'exception de la troisième étape pour pH=1.

3.5.2 Spectres turbidimétriques en fin de précipitation

Pour les quatre valeurs de pH (0,5 ; 1 ; 1,5 et 2,5), nous avons mesuré le spectre de turbidité en fin de précipitation, et nous l'avons comparé au degré d'avancement de la précipitation, qui est le nombre de mole de zinc à l'état final (voir tab. 2.9 , page 124) par rapport au nombre de mole de zinc à l'état initial (0,025 M). Il s'exprime par le rapport $n_{ZnS}^{finale}/n_{ZnS}^{initiale}$.

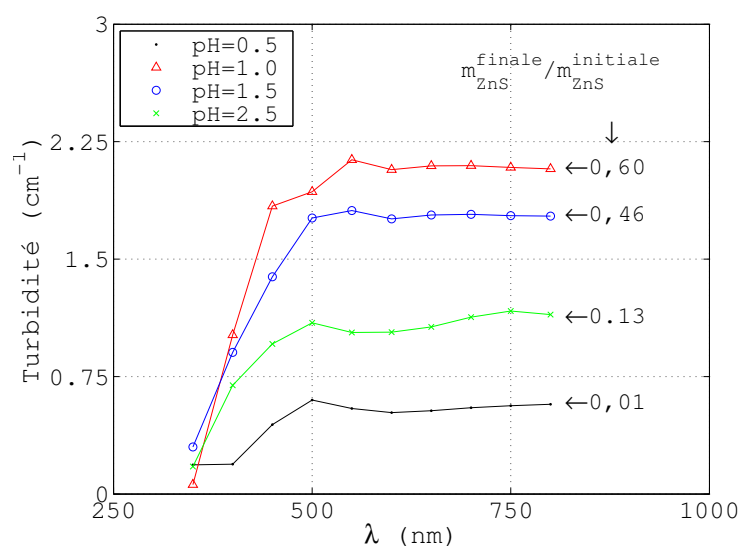


FIG. 3.13 – Spectres de turbidité en fonction de la longueur d'onde en fin de précipitation : t=195 min.

On constate qu'à pH=0,5, la valeur de la turbidité est le quart de celle à pH=1 ou 1,5 alors que la quantité de ZnS obtenue (après filtration) est 15 à 75 fois plus petite à pH=0,5 qu'à pH=2,5, 1,5 et 1. En effet, à pH=0,5 ($[H^+]=0,3162$ M), on constate un degré d'avancement de 0,01 qui ne correspond pas aux valeurs de turbidité.

On peut expliquer ce comportement de la façon suivante : la suspension à pH=0,5 est colloïdale et peu agrégée ; ainsi lors de la filtration, les particules passent à travers les pores du filtre de diamètre $0,1 \mu m$. Ces petites particules sont très chargées (le pH pour lequel le potentiel zéta est nul est 4) : à ce pH, on a des cristallites ou des agglomérats primaires ou des polycations peu mobiles sous forme $Zn_nS_nH_p^{p+}$ dans la solution filtrée.

Cela explique bien la baisse simultanée à pH=0,5 de la conductivité (fig. 2.15, p. 118) et de la concentration en ions H^+ (fig. 2.16, p. 119) en fonction du temps, ces derniers sont consommées par les particules chargées.

A pH=2,5, les agglomérats présentent une structure compacte (fig. 1.9(M12) à la page 78). En effet, l'agglomération doit se produire de la manière la plus intense sur une gamme de pH comprise entre 3 et 5,5 où le potentiel zéta est proche de zéro [Vacassy-1998]. Malheureusement, cette mesure n'est pas accessible en laboratoire, car on synthétise des particules dont la taille est supérieure à 10 μm .

Le tableau suivant compare les diamètres des échelles 3 et 4 au diamètre évalué à partir de la turbidimétrie (éq. 3.7).

pH	ϕ^1	$d_3(\mu m)$	$d_4(\mu m)$	τ exp. (cm^{-1})	d calc. (μm)
0,5	$5,90.10^{-6}$	1,5	21,8	0,58	0,45
1,0	$3,57.10^{-4}$	4,9	24,6	2,13	6,00
1,5	$2,75.10^{-4}$	4,7	26,7	1,79	5,50
2,5	$7,90.10^{-5}$	2,7	27,8	1,10	2,60

¹La fraction volumique ϕ est évaluée à partir du tableau 2.9

TAB. 3.2 – Comparaison entre les diamètres des échelles 3 et 4 au diamètre obtenu à partir de la turbidimétrie.

On confirme que la turbidimétrie « voit » l'échelle 3 et non l'échelle 4. On constate que, pour les pH 1, 1,5 et 2,5, les valeurs du diamètre obtenues à partir de la turbidimétrie sont en très bon accord avec les valeurs de d_3 obtenues à partir des images MEB.

3.6 Interprétation générale des résultats expérimentaux

L'interprétation de la dynamique de la précipitation reposera sur :

- l'examen des micrographies,
- l'évolution de la sursaturation (fig. 2.20),
- l'évolution de la masse de ZnS formé ou de la fraction volumique en solide (fig.2.19,tab.2.9),
- l'évolution du diamètre d_3 (fig. 3.7),
- l'évolution de la distribution granulométrique (fig. 3.8),
- l'évolution du signal turbidimétrique (fig 3.10 et 3.12).

3.6.1 Sursaturation et fraction volumique en solide

La sursaturation étant la force motrice de la précipitation nous commencerons par commenter son évolution (fig. 2.20). Elles présentent des allures similaires pour les différents pH : une forte augmentation entre $t=50\text{min}$ (la température atteint $80\text{ }^{\circ}\text{C}$) et $t=110\text{ min}$ suivie d'une lente diminution. La forte augmentation est due à la formation d'espèces soufrées suite à la décomposition de la thioacétamide. La décroissance est issue de la compétition entre production d'espèces soufrées et forte germination et croissance des particules. Ce résultat doit être mis en regard avec l'évolution de la fraction volumique en solide (fig. 2.19). L'évolution est linéaire après un saut brutal, mais le début de la droite n'est pas à $t=50\text{ min}$. Plus le pH augmente, plus le début est tardif. Ceci peut être associé au temps de latence du à la germination de ZnS . L'évolution comparée des courbes de sursaturation pour différents pH peut sembler étonnante : ainsi, quand le pH augmente, la sursaturation augmente ! Ce résultat est en accord avec ceux de Celikkaya et Akinc (figure 1 de leur article). Germination et croissance devraient donc être plus rapides. Ceci peut être attribué à la définition de la sursaturation. Il est évident que le rôle des complexes (Zn, S, H) est très important à pH acide. Le solide en formation n'a pas les compositions volumique et surfacique attendues, c-à-d simplement celle du sulfure de zinc à pH basique. Les définitions des équilibres de solubilité et donc de sursaturation sont à modifier. Ainsi, la comparaison des courbes de sursaturation à différents pH doit être manipulée avec précaution. La linéarité de l'évolution de la fraction volumique en solide peut paraître étrange au vu de l'évolution de la sursaturation. On peut penser que la sursaturation n'est pas le paramètre essentiel expliquant la formation et la croissance des particules : un mécanisme simple de germination-croissance ne peut l'expliquer. Car, si tel était le cas, la fraction volumique présenterait en fonction du temps un fléchissement.

3.6.2 Fraction volumique en solide et diamètre de la troisième échelle

Nous avons montré (fig 2.19 et 3.7) que la fraction volumique et le diamètre de la troisième échelle évoluaient linéairement avec le temps. Rappelons que la troisième échelle est représentative de la matière produite, la formation de la quatrième échelle correspondant à une agglomération simple.

En résumé : $\phi = at + b$ et $d_3 \propto t$, a et b sont des constantes positives ($at \gg b$).

Or $\phi = N\pi d_3^3/6$

On en déduit que la concentration en particule est telle que : $N \propto t^{-2}$

Le nombre de particules est donc une fonction décroissante du temps. Ceci nécessite évidemment un stock initial de particules formées par une germination rapide. On peut donc imaginer le mécanisme (partiel) suivant : une germination rapide, suivie d'une croissance des germes et d'une agglomération des objets (cette dernière conduit bien à une diminution du nombre de particules). Rappelons que certaines micrographies montrent deux particules sphériques (troisième échelle) fortement liées et en cours de coalescence.

Dans le cas de l'agglomération Brownienne, le nombre de particules suit la loi :

$$N/N_0 = 1/(1 + t/\tau_B)$$

Où $\tau_B = (\pi\mu d^3)(8kT\phi)$ est le temps caractéristique de l'agglomération Brownienne.

Dans le cas de l'agglomération sous cisaillement, le nombre de particules suit la loi :

$$N/N_0 = \exp^{-t/\tau_C}$$

Où $\tau_C = \pi/(8\dot{\gamma}\phi)$ est le temps caractéristique de l'agglomération sous cisaillement.

La décroissance expérimentale $N \propto t^{-2}$ se situe entre celles correspondant à l'agglomération Brownienne et à l'agglomération sous cisaillement.

3.6.3 Turbidité et diffraction laser

pH=1,5 Examinons d'abord les résultats à pH=1,5 (fig. 3.10(b)) en regard de l'évolution de la fraction volumique en *ZnS* (fig. 2.19) et de la sursaturation (fig. 2.20). On constate que turbidité et fraction volumique commencent à avoir, toutes deux, des valeurs non négligeables à t=75 min. Ce résultat est attendu, car la turbidité est proportionnelle à la fraction volumique. La turbidité n'est toutefois pas nulle en dessous de t=75 min, car les particules sont alors petites et la turbidité inversement proportionnelle à la taille (à fraction volumique constante). Il est très intéressant de noter que, à t > 75 min, la turbidité est indépendante de la longueur d'onde (présence uniquement de grosses particules), alors que la sursaturation est élevée et donc favorable à la germination. On en déduit que la germination (et croissance) se fait sur les particules existantes. Parallèlement, l'agglomération se produit. Un épisode secondaire se passe à t=90–100 min : la sursaturation est alors maximale, une bouffée de petites particules (indépendantes des grosses particules) apparaît par germination.

Plus quantitativement, comment interpréter la très forte augmentation de turbidité après t=75 min. Partons de l'expression : $\tau = 1,5Q_{sca}\phi/d_p$

La fraction volumique présente un saut brutal à $t=75$ min, alors que le diamètre d_3 croît linéairement avec le temps. Comme l'efficacité de diffusion croît très fortement avec la taille en dessous de $d_3=0,35 \mu\text{m}$, il est logique d'observer un saut de turbidité amplifié comparé à celui de fraction volumique. Après le saut de turbidité, il est attendu que la turbidité soit constante puisque (à t grand) : $Q_{sca}=\text{Cte}$, $\phi \propto t$ et $d_3 \propto t$.

Or, la turbidité augmente avec le temps suivant une loi $t^{1/2}$. On peut imaginer que la fraction volumique de ZnS augmente plus vite que t ou que ZnS se colle aux lentilles de la sonde, augmentant ainsi l'atténuation. On peut aussi revenir sur le raisonnement précédent.

Les courbes de distributions granulométriques (pH 1,5 ; fig. 3.8) obtenues par diffraction de Fraunhofer (Laser) vont peut-être nous venir en aide. Là encore, les changements sont les plus grands avant $t=90$ min. Au delà de cette valeur, la distribution granulométrique reste la même.

A $t < 90\text{min}$, on observe un mode à $0,5 \mu\text{m}$ environ, qui est majoritaire quand on s'intéresse à la distribution en nombre. Ce mode correspond à la troisième échelle, c-à-d à la structure fine de l'agglomérat. Le mode proche de $10 \mu\text{m}$ correspond à la quatrième échelle.

A $t > 90$ min, seul ce dernier mode est observé. Sa position ne change plus. La diffraction laser est sensible à la surface projetée ou aux contours de la particule, mais moins à son contenu. Ainsi un agglomérat poreux peut continuer à absorber de la matière sans que son périmètre ne change. Il semble donc que, pour $t > 90$ min, la turbidité soit plus sensible à d_4 et que l'on ait approximativement : $Q_{sca}=\text{Cte}$, $\phi \propto t$ et $d_4=\text{Cte}$.

Une façon de traduire quantitativement le même phénomène consiste à revenir à la définition de la turbidité : $\tau = N_p C_{sca}$.

Si on suppose le nombre N d'agglomérats constant, comme le suggère les courbes granulométriques, l'apport de matière dans l'agglomérat va renforcer ses propriétés diffusantes et donc augmenter C_{sca} et donc τ .

les autres pH Il faut remarquer que la turbidité reste constante pour $t > 200$ min (c-à-d lors du refroidissement du réacteur) à pH 1, 1,5, 2,5. L'agitation étant maintenue, les particules devraient s'agglomérer et la turbidité diminuer. Ce n'est pas le cas, car l'agglomération sans croissance ne se fait pas dans ce système. L'augmentation de turbidité lors de la deuxième étape est d'autant plus brutale que le pH est élevé. Elle est fortement corrélée à la sursaturation : plus la valeur du pH est élevée, plus rapide est l'augmentation de sursaturation et plus élevé est le niveau de sursaturation, plus rapides seront alors la germination, la croissance des particules et donc l'augmentation de la turbidité.

3.6.4 Mécanisme de la précipitation homogène du sulfure de zinc

Une fois l'isotherme atteint, la précipitation du sulfure de zinc se fait en plusieurs étapes, lesquelles se produisent quel que soit le pH (acide). Les instants de début de chaque étape (t_1 , t_2 , t_3 et t_4) sont légèrement fonction du pH. L'instant t_1 correspond au début de l'isotherme (il est évident que la précipitation a démarré avant, mais nous négligerons cette courte période).

- entre t_1 et t_2 , une première bouffée de particules est produite par germination suivie de croissance. Le nombre de particules formées et leur taille sont faibles sans être négligeables ($< 0,5 \mu\text{m}$).
- Entre t_2 et t_3 un phénomène brutal se produit, détectable à partir de l'évolution de la fraction volumique et amplifiée par la turbidité. La germination ne se fait plus indépendamment des particules déjà formées; celle-ci se fait au voisinage très proche des particules existantes; les nouvelles particules adhèrent aux anciennes ou se forment comme excroissance de ces dernières. Une agglomération de toutes les particules se produit conjointement; elle est probablement due au cisaillement, car la taille des particules à $t = t_2$ correspond à l'échelle de Batchelor, c-à-d à la taille des particules pour laquelle les vitesses d'agglomération Brownienne et sous cisaillement sont égales.
- Entre t_3 et t_4 , un changement brutal se produit, probablement associé (et du) à une valeur élevée de la sursaturation : une bouffée de petites particules indépendantes des anciennes apparaît à t_3 . Elles grossissent et sont probablement intégrées aux autres pendant cette période.
- Au delà de t_4 , il n'y a plus de germination. Agglomération intra-agglomérat couplée à de la croissance se produisent.

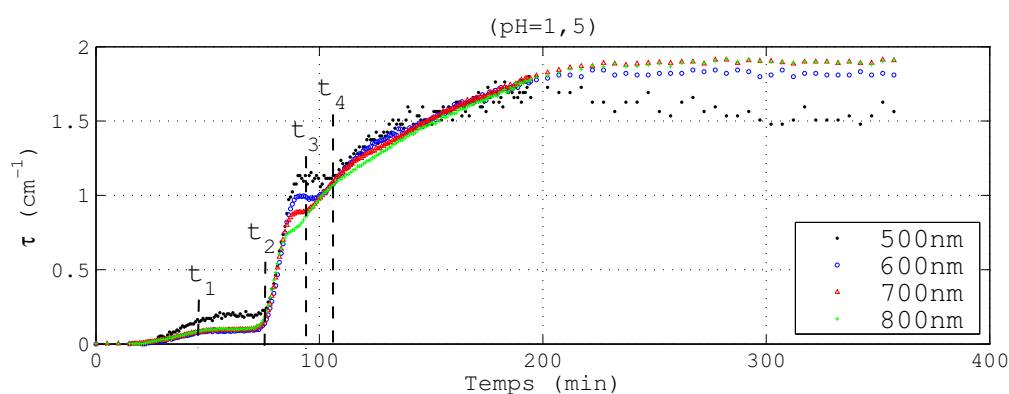


FIG. 3.14 – Mesure de turbidité en fonction du temps à pH=1,5.

Conclusion et perspectives

La compréhension des mécanismes de formation de particules à structure multi-échelle dans un réacteur parfaitement agité revêt une très grande importance pour contrôler les échelles de taille et la morphologie dans chaque agglomérat. L'objectif final de ce travail était donc d'étudier expérimentalement la formation de ces particules. Notre choix s'est porté sur la précipitation homogène du sulfure de zinc.

De par leur nature, les agglomérats étant relativement fragiles, il convenait de les étudier in-situ, c'est-à-dire à l'endroit où ils se forment. Pour cela un montage expérimental de précipitation a été réalisé dans le cadre de ce travail expérimental. Les instruments de mesures utilisés sont des électrodes spécifiques, des cellules conductimétriques et une sonde turbidimétrique. D'autres méthodes d'analyses, telles que la microscopie électronique, la granulométrie laser et la diffraction des RX, complètent cette étude expérimentale.

Les facteurs d'étude retenus sont : les concentrations initiales en réactifs (sursaturation), le pH (concentration en acide nitrique), la température, les conditions hydrodynamiques (vitesse d'agitation). Des agrégats à quatre échelles successives sont presque toujours observés : cristallites de quelques nanomètres agglomérées en « chenilles » de 100 à 150 nm, elles-mêmes agglomérées en sphéroïdes de 1 à 6 micromètres qui, eux-mêmes, s'agrègent en structures plus ou moins ramifiées de 6 à 50 micromètres. Les facteurs hydrodynamiques (vitesse d'agitation) agissent essentiellement sur la taille des plus gros agglomérats qui est très clairement corrélée à l'échelle de Kolmogorov. Les facteurs physico-chimiques ont une influence très nette, mais complexe sur les autres échelles de l'agglomération et sur la morphologie des agrégats correspondants. Le pH a un effet sur les plus petites des échelles de taille. La concentration en thioacétamide a un effet sur les échelles les plus grandes. La température a, quant à elle, un effet sur toutes les échelles de taille (grandissement homothétique). Il faut garder à l'esprit que le pH est le paramètre qui conduit à la plus grande variabilité morphologique.

Pour comprendre et mieux connaître ce qui se passe en temps réel dans le réacteur, il a fallu étudier le comportement dynamique de la précipitation de ZnS . Nous avons utilisé une méthodologie originale pour suivre en continu les concentrations en ions et les caractéristiques du solide formé : la production et la disparition des ions sulfure libérés par la thioacétamide, l'avancement de la précipitation, l'évolution de la sursaturation relative au produit précipité ZnS et les caractéristiques morphologiques des particules de ZnS . L'évaluation de la sursaturation et la fraction volumique en solide résument l'étude dynamique et donnent accès à la manière dont le ZnS est formé en fonction du temps.

La dernière partie de ce travail permet d'accéder à l'information sur l'évolution morphologique lors de la précipitation de ZnS . Il s'avère qu'on peut proposer différents scénarios concernant l'évolution de la formation d'agglomérats multi-échelles ; les interprétations dégagées par rapport aux images obtenues de ZnS au cours de la synthèse gardent un aspect qualitatif et peu concluant quant à la présence de trois ou quatre échelles de taille. Il est également montré que la croissance des particules sphériques est proportionnelle au temps, alors que l'évolution des distributions granulométriques confirme la présence des agglomérats où le lot des particules formé au début du processus possèdent une faible taille moyenne et une distribution large, qui se resserre au cours du temps vers des tailles de particules importantes. Une méthode turbidimétrique complète finalement cette étude pour caractériser la dynamique de la précipitation. Elle est sensible principalement à l'échelle 3 et non à l'échelle 4. Les valeurs du diamètre obtenues à partir de la turbidimétrie à différent pH sont en très bon accord avec les valeurs de la taille des particules sphériques obtenues à partir des images MEB.

L'ensemble des résultats expérimentaux confirme que le mécanisme faisant intervenir des agglomérations indépendantes est sujet à caution. Nous pensons plutôt que des particules (échelle 1), issues d'une germination et d'une première croissance, s'agglomèrent. Les particules suivantes (toujours échelle 1) sont formées à proximité de ces agglomérats (échelle 3), par un mécanisme semblable à la germination secondaire, et s'y attachent. Germination, croissance et agglomération (ou attachement) sont alors indissociable. Au cours du temps, les agglomérats s'affinent et la structure fine, correspondant à l'échelle 2, apparaît. Quand ces agglomérats sont suffisamment gros, ils subissent l'agglomération classique aléatoire (sous cisaillement) conduisant à l'échelle 4.

Cependant, des études complémentaires seront nécessaires pour affiner ces travaux. Nous pouvons ainsi dégager un certain nombre de ***perspectives***. Nous les subdivisons en deux grandes catégories : expériences et modélisation.

Expériences

- Dans le réacteur R1, il est envisagé une étude expérimentale détaillée sur la cinétique de la décomposition thermique de la thioacétamide (seul et en présence du $ZnSO_4$) en fonction des autres paramètres (influence de T et durée de chauffage, concentration, vitesse d'agitation et viscosité). L'objectif est de déterminer avec précision les constantes cinétiques en fonction de la température et de compléter le modèle de Peeters afin de mieux contrôler l'évolution de la sursaturation, et donc, maîtriser le procédé de synthèse de ce matériau multi-échelle pour obtenir en un minimum d'opérations la morphologie désirée.
- Malgré la difficulté de mise en œuvre de la précipitation, il serait intéressant de mettre au point des techniques et dispositifs expérimentaux permettant d'appréhender la germination et la formation des agglomérats multi-échelles ; nécessité d'un granulomètre (DLS : Dynamic Light Scattering) et enregistrement des images en ligne dès les premiers instants de la précipitation, suivi d'une analyse d'image.
- Etude de l'effet de certaines perturbations sur les différentes échelles ; introduction d'une base (régulation du pH du milieu) à des instants caractéristiques, dopage de ZnS par d'autres sels afin de proposer des matériaux d'intérêt industriel, la présence de sels dans le milieu réactionnel (exemple $NaCl$), la présence de tensioactifs, la présence initiale de nanoparticules ou de surface 2D dont la nature physico-chimique pourra varier...

Modélisation

- La modélisation, qui pourrait conduire à une compréhension globale quantitative de toutes les échelles, des morphologies associées, de leur succession dans le temps et de l'influence des divers facteurs doit rendre compte à la fois de la décomposition thermique de la thioacétamide, de la précipitation et de l'agglomération ; seul un bilan de population couplé à un bilan de matière permettrait d'expliquer plus nettement et quantitativement les résultats obtenus dans ce travail de recherche.
- Cette modélisation devrait être également testée sur d'autres systèmes pouvant présenter des phénomènes d'agglomération multi-échelle afin d'en avoir une compréhension générale.

Quatrième partie

Annexes



Calcul du coefficient d'activité

Le coefficient d'activité traduit l'écart entre l'état idéal ($\gamma_i=1$) et un état réel ($\gamma_i \leq 1$) du corps dissous ; il s'exprime selon la relation $\gamma_i = a_i/c_i$, où a_i et c_i représentent respectivement l'activité et la concentration de l'espèce i . Il s'avère que la détermination expérimentale du coefficient d'activité est souvent difficile, car la sursaturation élevée du milieu rend la solution thermodynamiquement instable. L'estimation théorique représente donc le seul moyen pour évaluer ce coefficient d'activité en se basant sur des corrélations appropriées [Shonel-1992]. Pour le calcul du coefficient d'activité, il faut utiliser les théories traitant des interactions ioniques. Cela nécessite la connaissance de la force ionique I (mol/L) de la solution. Celui-ci obéit à l'expression suivante :

$$I = 0,5 \sum_i c_i z_i^2 \quad (z_i \text{ est le nombre de charge des ions}) \quad (\text{A.1})$$

Un certain nombre d'équations peuvent être utilisées pour calculer le coefficient d'activité. Güntelberg propose une relation en considérant que le rayon ionique est constant, on obtient alors :

$$\log \gamma_{\pm} = -A|z_+ z_-| \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (\text{A.2})$$

L'équation A.2 est modifiée par Debye-Hückel donnant accès à une autre relation :

$$\log \gamma_{\pm} = -A|z_+ z_-| \frac{\sqrt{I}}{1 + \bar{a}B\sqrt{I}} \quad (\text{A.3})$$

Où \bar{a} (nm) représente le rayon ionique effectif, les équations A.2 et A.3 sont valables pour une force ionique inférieure de 0,1 mol/L.

L'équation de Jones peut supporter une force ionique jusqu'à une valeur inférieure ou égale à 1 mol/L. Cette dernière est donnée par :

$$\log \gamma_{\pm} = -A|z_+z_-| \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + a\sqrt{I}} + bI \right] \quad (\text{A.4})$$

Selon Sun et al., a et b prennent respectivement une valeur de 1,5 et 0,11. Les constantes A et B appartenant aux équations A.3 et A.4 sont données dans le tableau A.1.

T (°C)	A	B	T (°C)	A	B	T (°C)	A	B
0	0,4884	3,241	25	0,5092	3,287	60	0,5472	3,366
10	0,4961	3,258	30	0,5141	3,297	70	0,5599	3,392
18	0,5029	3,273	40	0,5242	3,318	80	0,5740	3,420
20	0,5047	3,277	50	0,5352	3,341	90	0,5892	3,450

TAB. A.1 – Les constantes A ($dm^{3/2}mol^{-1/2}$) et B ($dm^{3/2}mol^{-1/2}nm^{-1}$) données en fonction de la température (0 à 90 °C).

Dans la solution d'acide nitrique seul, l'expression A.1 devient : $I = C_{H^+}$. Les coefficients d'activité sont obtenus via l'expression de Jones A.4 pour une température et une concentration donnée. Nous calculons dans la suite le coefficient d'activité moyen :

$$\bar{\gamma}_{C_{H^+}} = \frac{\gamma_{25^\circ} + \gamma_{40^\circ} + \gamma_{60^\circ} + \gamma_{80^\circ}}{4} \quad (\text{A.5})$$

Le tableau ci-dessous archive toutes les valeurs du coefficient d'activité moyen obtenu pour chaque domaine de concentration ainsi que les nouvelles valeurs du pH.

C_{H^+}	pH ¹	γ_{25°	γ_{40°	γ_{60°	γ_{80°	$\bar{\gamma}_{C_{H^+}}$	$\bar{a}_{C_{H^+}}$	pH ²
0,3162	0,50	0,758	0,750	0,738	0,724	0,742	0,2347	0,63
0,1000	1,00	0,752	0,746	0,738	0,727	0,741	0,0741	1,13
0,0316	1,50	0,837	0,833	0,826	0,819	0,829	0,0262	1,58
0,0032	2,50	0,939	0,938	0,935	0,932	0,936	0,0030	2,53

$$^1pH = -\log(C_{H^+})$$

$$^2pH = -\log(\bar{\gamma}_{C_{H^+}} \cdot C_{H^+}) = -\log(\bar{a}_{C_{H^+}})$$

TAB. A.2 – Valeurs des coefficients d'activité et pH.

B

Plan d'expérience par la méthode de Taguchi

– Equilibre $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$

L'effet de l'équilibre $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ sur le potentiel du mélange de ZnSO_4 et HNO_3 est étudié en utilisant un plan d'expérience complet. Ce plan comporte 2 facteurs à 4 niveaux. Les facteurs sont la concentration initiale en acide nitrique $[\text{H}^+]_i$ et la température T . On désigne par les chiffres de 1 à 4, les niveaux que prennent la température (25, 40, 60 et 80 °C) et la concentration (0,0032, 0,0316, 0,1000, et 0,3162 M). Le nombre d'expériences nécessaires pour l'ensemble des combinaisons est égal à $4^2 = 16$. Nous obtenons ainsi le tableau suivant :

N° de l'exp.	Niv.	T (°C)	Niv.	[H ⁺] _i	[H ⁺] _f	[H ⁺] _c	[H ⁺] _c /[H ⁺] _i
1	1	25	1	0,003	0,001	0,002	55
2		25	2	0,032	0,018	0,013	42
3		25	3	0,100	0,070	0,030	30
4		25	4	0,316	0,270	0,046	15
5	2	40	1	0,003	0,001	0,002	64
6		40	2	0,032	0,015	0,016	52
7		40	3	0,100	0,061	0,039	39
8		40	4	0,316	0,247	0,069	22
9	3	60	1	0,003	0,001	0,002	72
10		60	2	0,032	0,013	0,018	57
11		60	3	0,100	0,060	0,040	40
12		60	4	0,316	0,237	0,080	25
13	4	80	1	0,003	0,001	0,003	81
14		80	2	0,032	0,013	0,018	58
15		80	3	0,100	0,062	0,038	38
16		80	4	0,316	0,245	0,071	23
M=						0,031 M	44 %

TAB. B.1 – Tableau de valeurs obtenu lors d'un mélange entre ZnSO_4 et HNO_3 .

Les résultats ne sont pas tout à fait clairs car le nombre de facteurs est important. Pour formaliser le calcul et élucider l'effet de la température et de la concentration initiale en acide nitrique sur la concentration en H^+ consommée par la formation de HSO_4^- , nous établirons un tableau des moyennes (tab. B.2). La lettre M représente la moyenne générale des 16 expériences correspond au point central du domaine de validité (voir tab. B.1).

M=0,031 mol/L	Facteur T	Facteur $[H^+]_{initiale}$
niveau 1	0,023 ¹	0,002 ²
niveau2	0,032	0,017
niveau3	0,035	0,037
niveau4	0,032	0,067

¹Moyenne des essais lorsque $T = 25^\circ C$ ($\frac{0,002+0,013+0,030+0,046}{4} = 0,023$)

²Moyenne des essais lorsque $[H^+]_i = 0,003 \text{ mol/l}$ ($\frac{0,002+0,002+0,002+0,003}{4} = 0,002$)

TAB. B.2 – Effets moyens des différents facteurs sur la concentration consommée en ion H^+ .

Afin de comparer les effets de ces différents facteurs, nous les représentons sur un graphique que nous noterons : graphique des effets moyens (figures 2.6a et 2.6b). Ce graphique est immédiat à partir du tableau des moyennes (tab. B.2). Les interactions, lorsqu'elles sont présentes dans un système, sont sans doute les phénomènes les plus difficiles à interpréter en l'absence de méthode. Pour illustrer cette notion, nous présentons dans les figures 2.6c et 2.6d l'effet de l'interaction entre la température et la concentration initiale en acide nitrique. La présence d'une interaction se note lorsque les droites ne sont pas parallèles. Ces deux dernière figures sont construites à partir du tableau B.3 en utilisant le tableau de valeurs précédent (tab. B.1).

		$[H^+]_{initiale}$			
		1	2	3	4
T	1	0,0018	0,0133	0,0302	0,0461
	2	0,0020	0,0163	0,0391	0,0694
	3	0,0023	0,0181	0,0402	0,0797
	4	0,0026	0,0182	0,0378	0,0712

TAB. B.3 – Effet de l'interaction entre la température et la concentration initiale en acide nitrique sur la consommation en ion H^+ (mol/L).

C

Acquisition de données

La face-avant est l'interface utilisateur du VI (fig. C.1). Il est construite avec des commandes (boutons rotatifs et poussoirs, des cadrans ...) et des indicateurs (graphes et d'autres écrans d'affichage) qui constituent respectivement des terminaux interactifs d'entrée et de sortie.

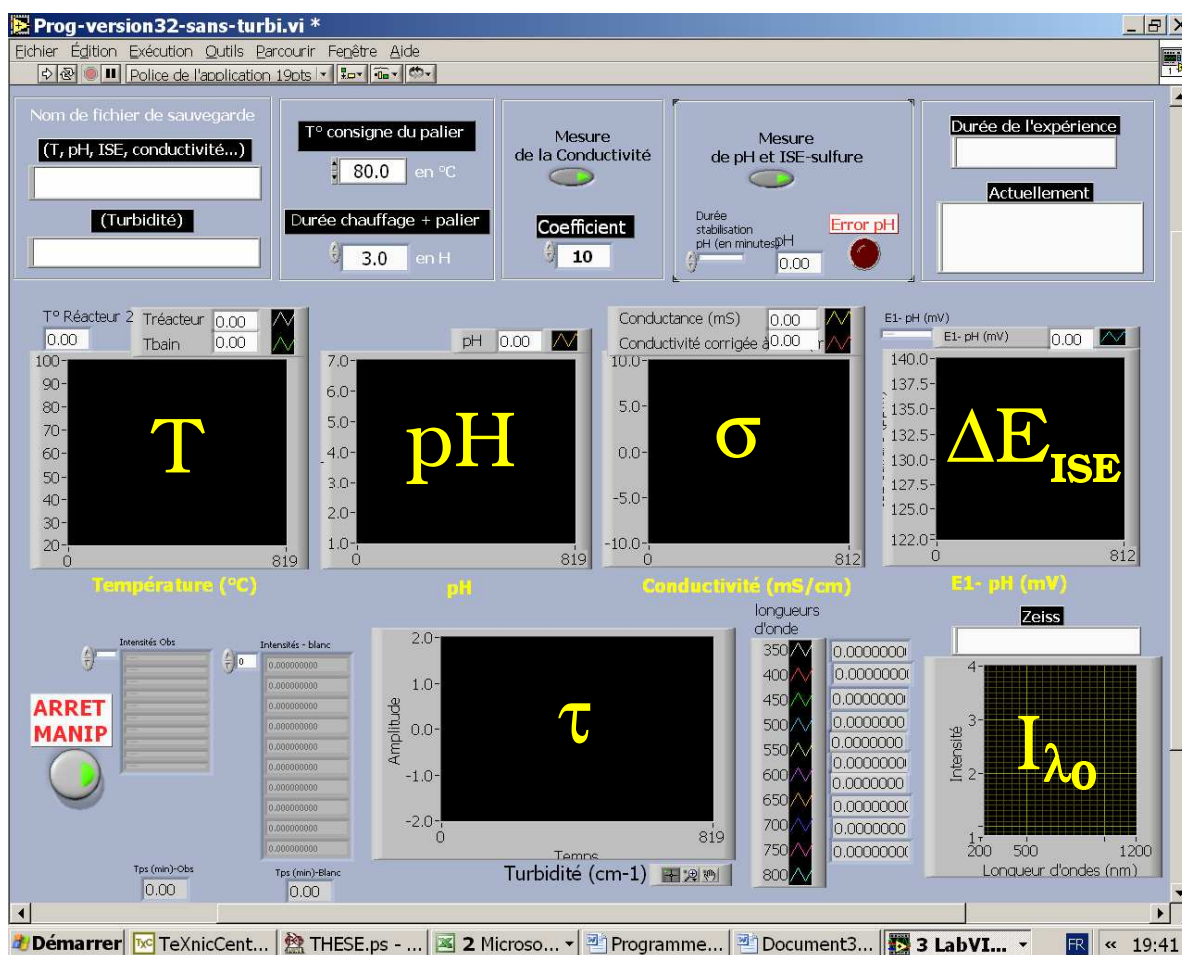


FIG. C.1 – Vue d'ensemble de la face avant.

Lorsque on place une commande ou un indicateur sur la face avant (fig. C.1), le terminal correspondant apparaît sur le diagramme C.2. Ce programme permet d'acquérir les données nécessaires pour l'étude dynamique de la précipitation de ZnS . Une fois construit la face avant, nous ajoutons des instructions à l'aide des représentations graphiques des fonctions pour contrôler les objets de la face avant. Le diagramme contient le code source graphique. Les objets de la face avant apparaissent sous forme de terminaux sur le diagramme. Le diagramme ci-dessous contient le code source graphique qui définit la fonctionnalité du VI.

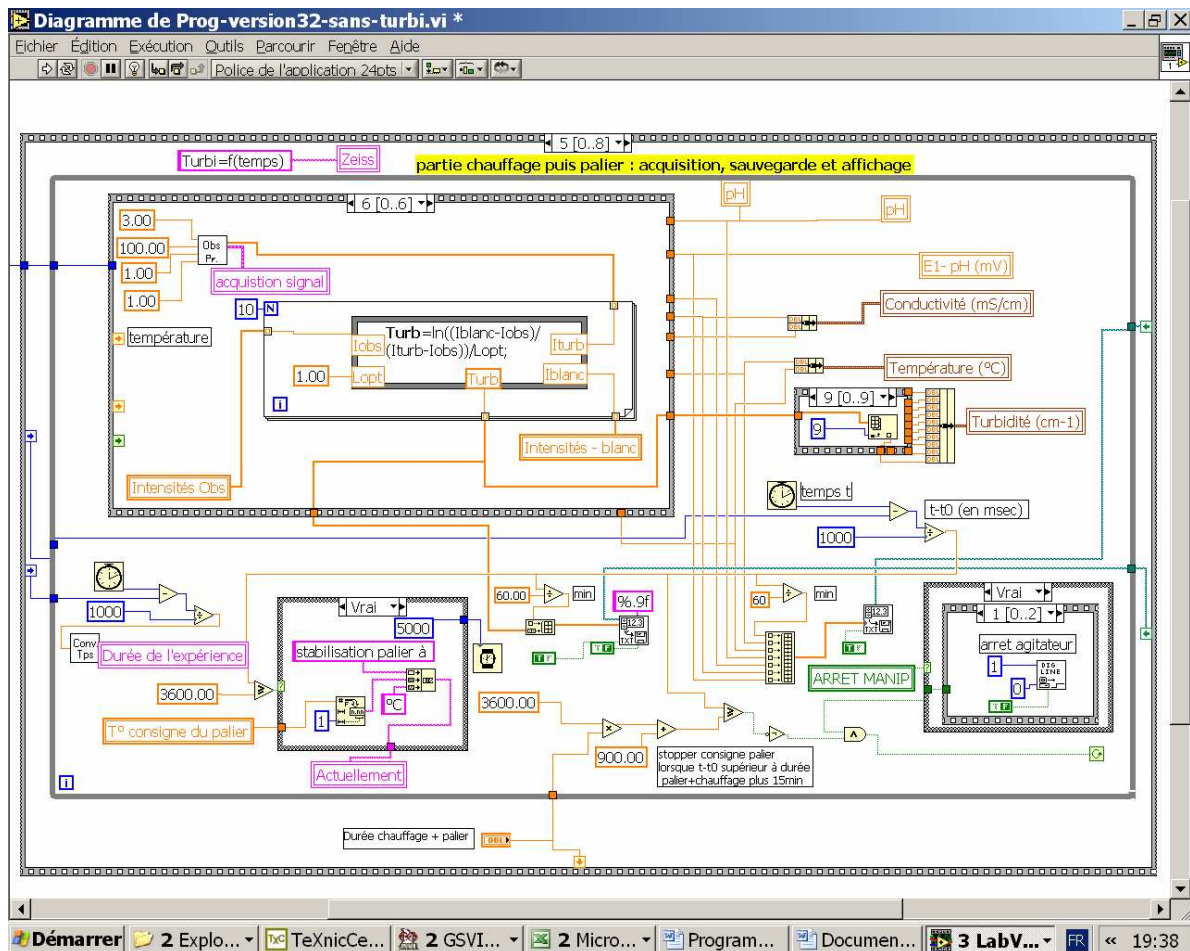


FIG. C.2 – Vue d’ensemble du diagramme.

D

Relation de Onsager

Nous utilisons la relation de Onsager pour calculer la conductivité molaire d'une solution d'acide nitrique (ou d'acide sulfurique) en fonction de la concentration et de la température. La conductivité équivalente limite Λ^0 de cet électrolyte est défini par :

$$\Lambda_{HNO_3}^0 = \lambda_{H^+}^0 + \lambda_{NO_3^-}^0 \quad (\text{loi d'additivité de Kohlrausch}) \quad (D.1)$$

La variation de la conductivité molaire avec la concentration en électrolyte pour $C < 1$ (mol/L) est donnée par la relation de Onsager [Stokes-1959] :

$$\Lambda(C, T) = \Lambda^0 - A\sqrt{C} \quad (\Lambda \text{ en } S.cm^{-2}.mol^{-1}) \quad (D.2)$$

Où C s'exprime en mol/L. A est donnée par :

$$A = \sqrt{\frac{\nu_1 z_1^2 + \nu_2 z_2^2}{2}} \left[\frac{2,801.10^6 |z_1 z_2| q \Lambda^0}{(\epsilon T)^{3/2} (1 + \sqrt{q})} + \frac{41,25(|z_1| + |z_2|)}{\eta (\epsilon T)^{1/2}} \right] \quad (T \text{ en K}) \quad (D.3)$$

Pour une solution d'acide nitrique (1 : H^+ , 2 : NO_3^-), $\nu_1 = \nu_2 = 1$. q est donnée par :

$$q = \frac{|z_1 z_2|}{|z_1| + |z_2|} \cdot \frac{\lambda_1^0 + \lambda_2^0}{|z_1| \lambda_1^0 + |z_2| \lambda_2^0} \quad (q \text{ vaut } 0,5 \text{ car } z_1 = z_2 = 1) \quad (D.4)$$

L'application numérique de l'équation D.2 nécessite la connaissance des données suivantes en fonction de la température :

Paramètre	Symbole	Corrélation = fct(T) ¹	Unité
Conductivité équi. limite de H^+	$\lambda_{H^+}^0$	$4,10T + 241,13^2$	$S.cm^{-2}.mol^{-1}$
Conductivité équi. limite de NO_3^-	$\lambda_{NO_3^-}^0$	$1,581T + 34,547^1$	$S.cm^{-2}.mol^{-1}$
Constante diélectrique de l'eau	ϵ	$-0,318T + 86,404^3$	-
Viscosité dynamique de l'eau	η	$0,015\exp(-0,018T)^2$	<i>poise</i>

¹La température s'exprime en K

²[Stokes-1959]

³[Weast-1988]

Etalonnage de l'électrode spécifique

L'étalonnage de l'électrode spécifique est effectué dans les conditions opératoires suivantes :

- Réacteur : $V_{tot}=150$ ml,
- Agitation magnétique : 250 rpm,
- Température constante : 25 °C,
- Concentration initiale en Na_2S : 5 mol/l,
- Concentration constante en $NaOH$: 0,2 mol/l,
- Débit volumique en N_2 : 1 NL/min.

Selon la concentration recherchée en ion sulfure, un volume de Na_2S est injecté dans la solution de $NaOH$ dont le volume total est égal à 150 mL. La solution est maintenue à température constante et est balayée par l'azote pour éviter l'oxydation des ions sulfures. Le tableau E.1 archive les mesures obtenues.

Exp. n°	V_{Na_2S}	V_{NaOH}	V_{tot}	$[Na^+]_{tot}$	$[S^{2-}]$	pS	ΔE_{ISE} (mV)
1	0,00	150,00	150	0,20	0,00	-	-374,99
2	9,38	140,62	150	0,21	0,01	1,90	-786,26
3	18,75	131,25	150	0,23	0,03	1,60	-797,06
4	37,50	112,50	150	0,25	0,05	1,30	-813,52
5	75,00	75,00	150	0,30	0,10	1,00	-824,73
6	150,00	0,00	150	0,40	0,20	0,70	-837,24

TAB. E.1 – Différence de potentiel en fonction de la concentration en ion sulfure.

La courbe de différence de potentiel en fonction de la concentration en ion sulfure est exprimée par la droite d'étalonnage suivante : $\Delta E_{ISE} = 43pS - 867$ (mV) avec $pS = -\log[S^{2-}]$.

F

Constantes cinétiques de la décomposition de la TAA

La température a une influence sur la formation de AA et TA [Peet-1974]. L'hydrolyse de TAA se fait dans une gamme de température comprise entre 60° et 90°C. Les constantes cinétiques pour différentes températures à pH = 1 sont citées dans le tableau F.1. Elles s'expriment en $\text{L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

T (°C)	k ₁	k ₂	k _{TAA} = k ₁ + k ₂	k _{AA} = k ₃	k _{TA} = k ₄
60	2,1	0,9	3,0	2,2	13,0
70	5,0	6,6	1,6	5,6	30,6
80	10,9	2,6	13,5	12,9	79,2
90	22,9	26,9	4,0	27,8	184,0

TAB. F.1 – Effet de la température sur les constantes cinétiques de la décomposition de TAA.

L'effet du pH sur les valeurs des constantes cinétiques k_{TAA} et k_{AA} ($\text{L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$) de la décomposition thermique de la thioacetamide à T = 80 °C est indiqué sur le tableau F.2.

pH	k _{TAA}	k _{AA}
0,50	42,39	42,71
1,00	13,50	12,90
1,50	4,30	4,10
2,00	1,24	1,21
2,50	0,44	0,37

TAB. F.2 – Effet du pH sur les constantes cinétiques de la décomposition de TAA.

Tableau récapitulatif des produits utilisés

Le tableau G.1 présente les produits utilisés lors de la précipitation de sulfure de zinc.

Phase	Produit	Société	M ¹ (g/mol)	Titre massique (%)
Liquide	Eau	Milli-Q	18	type I ²
	Acide nitrique	Merck	63	65
	Acide sulfurique	Merck	98,08	95-97
	Ethanol	Normapur	46,07	99,8
	Acide chlorhydrique	Merck	36,5	32
Solide	Sulfate de zinc	Sigma	287,54	99
	Thioacétamide	Aldrich	75,13	99
	Soude	Merck	40	99
	Sulfure de sodium	Acros	240,18	35

¹Masse molaire

²Eau ultrapure de résistivité > 18 MΩ/cm

TAB. G.1 – Principales caractéristiques des liquides et solides utilisés.

Table des figures

1.1	Concept de la germination.	6
1.2	Énergie libre de germination homogène en fonction du rayon du germe.	8
1.3	Angle de contact d'après [Mersmann-1988].	9
1.4	Différentes phases constituant le processus d'agglomération.	12
2.1	Différentes structures cristallines de ZnS [Frere-2004].	16
2.2	Images des cristaux obtenus par différents procédés : (a) précipitation classique de ZnS [Hofmann-2004], (b) précipitation classique de Cd(OH)₂ [Sugimoto-1995] et (c) précipitation homogène de CdS [Lib-2003b].	19
2.3	Décomposition thermique de la thioacétamide en milieu acide.	20
2.4	Décomposition de TAA selon [Peet-1974].	22
2.5	Représentation graphique sur la formation de particules monodisperses proposé par LaMer [Nomura-2000].	26
2.6	Les quatre étapes de formation de ZnS selon [Eshuis-99].	27
2.7	Images obtenues au MEB par différents contre ions [Celik-90a].	30
2.8	Evolution des distributions granulométriques des agglomérats sphériques au cours de la synthèse : expérience et modélisation ($[Cd^{2+}]/[S^{2-}]=1$, $[HNO_3]=0,3$ mol/l et $T=80$ °C).	34
2.9	Montage pour la synthèse d'agglomérats de ZnS	36
2.1	Représentation schématique simplifiée du montage expérimental.	40
2.2	Représentation schématique du réacteur R1, utilisé pour les expériences de précipitation des cristaux de ZnS	41
2.3	Images du couvercle ; vue dessus et dessous.	42
2.4	Shéma de principe d'une électrode combinée.	44
2.5	Shéma de principe d'une électrode de verre.	45
2.6	Représentation de la section efficace d'extinction d'une particule.	49
2.7	Dispositif expérimental de mesure de la turbidité.	51
2.8	Schéma de la sonde turbidimétrique.	52
2.9	Schéma d'acquisition de données.	53
2.10	Contrôle de température par régulation PID.	56

2.11	Récupération de la poudre sèche.	57
3.1	Diffractogramme RX typique de synthèse de ZnS	59
1.1	Dispositif expérimental de synthèse du sulfure de zinc.	65
1.2	Morphologie d'agglomérats de ZnS [Berrada-2006].	66
1.3	Morphologie d'agglomérats de ZnS obtenue via le plan d'expériences.	69
1.4	Evolution des distributions de taille des agglomérats de grande échelle de taille en fonction de la vitesse d'agitation.	73
1.5	Diamètre des agglomérats (d_{50}) en fonction de l'échelle de Kolmogorov.	74
1.6	L'effet de l'agitation sur la morphologie des agglomérats (échelle 4).	74
1.7	Diamètre adimensionné des différentes échelles ($d_1/\langle d_1 \rangle$, $d_3/\langle d_3 \rangle$, $d_4/\langle d_4 \rangle$) en fonction de la vitesse d'agitation.	76
1.8	Diamètre adimensionné des différentes échelles ($d_1/\langle d_1 \rangle$, $d_3/\langle d_3 \rangle$, $d_4/\langle d_4 \rangle$) en fonction du pH.	78
1.9	Morphologie des agglomérats en fonction du pH.	78
1.10	Diamètre adimensionné des différentes échelles ($d_1/\langle d_1 \rangle$, $d_3/\langle d_3 \rangle$, $d_4/\langle d_4 \rangle$) en fonction du rapport de concentration.	80
1.11	Morphologie des agglomérats en fonction du rapport de concentration.	80
1.12	Diamètre adimensionné des différentes échelles ($d_1/\langle d_1 \rangle$, $d_3/\langle d_3 \rangle$, $d_4/\langle d_4 \rangle$) en fonction de la température.	82
1.13	Morphologie des agglomérats en fonction de la température.	82
1.14	Agglomérats multi-échelles ; (a) cristallites, (b) agglomérats primaires, (c) agglomérats secondaires, (d) agglomérats tertiaires.	86
2.1	La force électromotrice en fonction du $-\log(C)$	89
2.2	Coefficient de température en fonction du pH.	91
2.3	Conductivité molaire ($S.cm^2.mol^{-1}$) en fonction de la racine carrée de $[H^+]$	92
2.4	Conductivité molaire ($S.cm^2.mol^{-1}$) en fonction de la température.	93
2.5	(a) Constantes d'équilibre, (b) conductivité molaire de HSO_4^- en fonction de la température, $[H_2SO_4]=0,1$ M.	95
2.6	(a) et (b) Effet moyen de la température et de la concentration sur la formation des ions HSO_4^- , (c) et (d) Effet de l'interaction entre la température et la concentration.	96
2.7	Conductivité du mélange de solutions d'acide nitrique et de sulfate de zinc en fonction du temps.	97
2.8	Conductivité et force électromotrice d'un mélange de solutions entre TAA et HNO_3 en fonction du temps dans le réacteur R1.	100
2.9	Conductivité en fonction du temps dans le réacteur R2 ; la concentration indiquée est celle de l'acide nitrique dans le réacteur R1.	101

2.10	(a) Concentration en ions sulfure en fonction du soufre total, (b) Soufre total en fonction de la variation de conductivité dans le réacteur R2.	104
2.11	Soufre total dans le réacteur R2 en fonction de temps pour les quatre concentrations en acide nitrique.	107
2.12	(de A à D) et (de E à H) représentent respectivement la concentration totale en H_2S et en NH_4^+ formés dans le réacteur R1 en fonction du temps.	113
2.13	Avancement de la précipitation dans le réacteur R1 en fonction de temps.	115
2.14	Formation des particules de ZnS en fonction du temps : agrandissement x5000.	117
2.15	Conductivité en fonction du temps pour différentes concentrations initiales en acide nitrique dans le réacteur R1 ; les symboles triangle représentent les prélèvements d'échantillons en mode discontinu.	118
2.16	pH en fonction du temps pour différentes concentrations initiales d'acide nitrique dans le réacteur R1.	119
2.17	Soufre total dans le réacteur R2 en fonction du temps.	120
2.18	Soufre total formé dans le réacteur R1 en fonction du temps.	121
2.19	ZnS formé le réacteur R1 en fonction de temps.	123
2.20	Sursaturation en fonction de temps.	125
3.1	Formation de ZnS à t=65 min pour différents agrandissements.	128
3.2	Formation de ZnS à t=75 min pour différents agrandissements.	129
3.3	Formation de ZnS à t=90 min pour différents agrandissements.	130
3.4	Formation de ZnS à t=120 min pour différents agrandissements.	131
3.5	Evolution des échelles de tailles de ZnS au cours du temps ; Premier scénario.	132
3.6	Evolution des échelles de tailles de ZnS au cours du temps ; Deuxième scénario.	133
3.7	Diamètre moyen des particules sphériques en fonction du temps.	134
3.8	Evolution des Distributions granulométriques des agglomérats au cours de la synthèse	137
3.9	Différentes tailles de particules sphériques présentes dans des agglomérats de quatrième échelle à t=195 min.	137
3.10	Mesure de la turbidité à différentes longueurs d'ondes en fonction du temps à pH=1,5 ; (a) et (b) correspondent respectivement aux expériences observées avec collage et sans collage des particules sur les lentilles de la sonde turbidimétrique.	139
3.11	Collage des particules sur les parois en verre.	139
3.12	Mesure de turbidité en fonction du temps à différents pH.	142
3.13	Spectres de turbidité en fonction de la longueur d'onde en fin de précipitation : t=195 min. .	143
3.14	Mesure de turbidité en fonction du temps à pH=1,5.	148
C.1	Vue d'ensemble de la face avant.	158
C.2	Vue d'ensemble du diagramme.	159

Liste des tableaux

2.1	Les caractéristiques de différentes structures cristallines de ZnS [Frere-2004].	16
2.2	Solubilité en fonction de la température à $pH \approx 10,7$	17
2.3	Indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde.	17
2.4	Historique sur la précipitation homogène de ZnS	21
2.5	Effet des contres ions sur la formation des particules de ZnS [Celik-90a] ($[TAA]_0=0,4$ M, $[Zn^{2+}]=0,05$ M, $pH=2$ et $T=60$ °C)	31
2.6	Influence des paramètres opératoires sur la formation multi-échelle de ZnS	32
3.1	Autres techniques expérimentales.	58
1.1	Résultats du plan d'expériences.	67
1.2	Intervalles de valeurs de pH , $[TAA]/[ZnSO_4]$, T , N	68
1.3	Diamètre des agglomérats en fonction de la puissance dissipée.	72
1.4	Diamètre des cristallites et des agglomérats secondaires en fonction de P	75
1.5	Diamètre des différentes échelles de taille en fonction du pH	77
1.6	Diamètre des différentes échelles de taille en fonction du rapport de concentration.	79
1.7	Diamètre des différentes échelles de taille en fonction de la température.	81
1.8	Effet des paramètres (pH , $[TAA]$, T et N) sur le diamètre de cristallites et agglomérats.	83
2.1	Différence de potentiel (Volt) en fonction de la concentration et de la température.	89
2.2	Ecart entre les coefficients directeurs k et b	90
2.3	Conductivité molaire à dilution infinie ($S.cm^2.mol^{-1}$) en fonction de la température.	92
2.4	Constantes d'équilibre.	99
2.5	Espèces chimiques.	100
2.6	Conductivité équivalente limite, λ^0 , des ions dans l'eau en fonction de la température exprimée en $S.cm^2.mol^{-1}$	102
2.7	Valeurs de la conductivité molaire équivalente à $T=25$ °C et $I=0,2$ M.	103
2.8	Constantes d'acidité HS^-/S^{2-} en fonction de la concentration initiale en H^+ dans le réacteur R1.	106
2.9	Quantité expérimentales et calculées de ZnS formé (fig. 2.19).	124

3.1	Valeurs de l'efficacité de diffusion en fonction du paramètre de taille.	141
3.2	Comparaison entre les diamètres des échelles 3 et 4 au diamètre obtenu à partir de la turbidimétrie.	144
A.1	Les constantes A ($dm^{3/2}mol^{-1/2}$) et B ($dm^{3/2}mol^{-1/2}nm^{-1}$) données en fonction de la température (0 à 90 °C).	155
A.2	Valeurs des coefficients d'activité et pH.	155
B.1	Tableau de valeurs obtenu lors d'un mélange entre $ZnSO_4$ et HNO_3	156
B.2	Effets moyens des différents facteurs sur la concentration consommée en ion H^+	157
B.3	Effet de l'interaction entre la température et la concentration initiale en acide nitrique sur la consommation en ion H^+ (mol/L).	157
E.1	Différence de potentiel en fonction de la concentration en ion sulfure.	161
F.1	Effet de la température sur les constantes cinétiques de la décomposition de TAA.	162
F.2	Effet du pH sur les constantes cinétiques de la décomposition de TAA.	162
G.1	Principales caractéristiques des liquides et solides utilisés.	163

Bibliographie

- [Ammann-1986] D. Ammann. *Ion-Selective Microelectrodes, principales, design and application*. Springer : Berlin, 1986.
- [Aoun-1996] M. Aoun. *Etude cinétique par une nouvelle méthode de la précipitation de sulfate de baryum à partir de différentes solutions réactives et à stoechiométrie variable*. Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, Septembre 1996.
- [Arigon-2005a] C. Arigon. Effets de la température sur la mesure de pH. *ddpH*, (5), Janvier 2005.
- [Arnaud-1993] P. Arnaud. *Cours de Chimie Physique*. Dunod, Paris, 3ème edition, 1993.
- [Berrada-2006] M.K. Mekki Berrada, F. Gruy, T. Kuntzsch, and M.Cournil. *Multi-Scale Agglomerates Synthesis by Homogeneous Precipitation*. PhD thesis, Proceedings of the 107th Annual Meeting of The American Ceramic Society, Baltimore, USA, Mars 2006.
- [Bow-1960] D. F. Bowersox, D. M. Smith, and E. H. Swift. The precipitation of zinc sulphide from acid solutions by thioacetamide. *Tlanta*, 3 :282–295, 1960.
- [Bredol-1998] M. Bredol and J. Merikhi. ZnS precipitation : morphology control. *Journal of Materials Science*, 33 :471–476, 1998.
- [Buckley-1999] C. Buckley. Gravimetric analysis. rapport d'activité, Faculty of Science and Technology, Wrexham-North Wales, 1999.
- [But-1956] E. A. Butler. *Part I : A system of elemental analysis. Part II : The standard potentiel of the iodine-iodine monocyanoide half cell. Part III : The use of thioacetamide for the homogeneous phase precipitation of inorganic sulfides*. Thèse, California Institute of Technology, 1956.
- [Butler-1958] E. Butler, D. G. Peters, and E. H. Swift. Hydrolysis reaction of thioacetamide in aqueous solutions. *Analytical Chemistry*, 30(8) :1379–1383, 1958.
- [Carroll-1990] J. J. Carroll. Reliably predict the solubility of hydrogen sulfide in water. *Chemical Engineering*, 97(10)(10) :227–230, 1990.
- [Celik-90a] A. Celikkaya and M. Akinc. Morphology of zinc sulfide particles produced from various zinc salts by homogeneous precipitation. *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(2) :245–250, 1990.
- [Celikkaya-1990b] A. Celikkaya and M. Akinc. Preparation and mechanism of formation of spherical submicrometer zinc sulfide powders. *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(8) :2360–65, 1990.
- [Charlot-1971] G. Charlot. *Cours de Chimie Analytique Générale :Tome II*. 1971.
- [Charlot-1974] G. Charlot. *Chimie Analytique Quantitative :Tome II*. 1974.
- [Chiu-1981] G. Chiu. The preparation of monodisperse zinc sulfide sols. *Journal of Colloid and Interface Science*, 83(1) :309–310, 1981.
- [Chou-1991] K. S. Chou and T. H. Wu. Synthesis and characterization of monodispersed ZnS : Ag colloids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 142(2) :378–384, 1991.

- [Coudun-2006] C. Coudun. *Effet du dodécylsulfate sur la précipitation d'hydroxydes de nickel*. Thèse, Ecole des Mines, Paris, 2006.
- [Crawley-1994] G. M. Crawley. *Granulométrie des suspensions de particules fines par mesures turbidimétrique spectrales - Application à l'étude de la fragmentation des cristaux dans une cuve agitée*. Thèse, Ecole des Mines, Saint Etienne, Octobre 1994. N° d'ordre 116CD.
- [Crawley-1996] G. M. Crawley, F. Gruy, and M. Cournil. In-line study of crystal fragmentation in a stirred reactor. *Chemical Engineering Science*, 51 :4537–4550, 1996.
- [Cugnet-2003] P. Cugnet. *Etude de l'agrégation de particules solides en milieu non mouillant - Interprétation et modélisation*. Thèse, Ecole des mines, Saint-Etienne, 18 mars 2003. N° d'ordre 309CD.
- [David-2003] R. David, F. Espitalier, A. Cameirao, and L. Rouleau. Developments in the understanding and modeling of the agglomeration of suspended crystals in crystallization from solutions. *KONA Powder and Particle*, 21 :40–53, 2003.
- [Doussin-2006] J-F. Doussin and J-L. Colin. Cours de chimie générale. Rapport de stage, Faculté des Médecine Xavier Bichat-Paris, 2006.
- [Eshuis-1994] A Eshuis and C. A. J. Koning. The mechanism of particle formation during homogenous precipitation of zinc sulfide. *Colloid and Polymer Science*, 272 :1240–1244, 1994.
- [Eshuis-99] A. Eshuis, G.R.A Van Elderen, and C.A.J Koning. A descriptive model for the homogeneous precipitation of zinc sulfide from acidic zinc salt solutions. *Colloids and Surfaces, Physicochemical and Engineering Aspects*, 151 :505–512, 1999.
- [Frere-2004] B. Frere. Rapport de cristallographie : Etude de structure cristallines à l'aide du logiciel crystalmaker. Rapport de stage, Université de Liège, Belgique, 2004.
- [Friedli-2002] C. K. W. Friedli. *Chimie générale pour ingénieur*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2002.
- [Gal-1989] J.-Y. Gal. *Etude Analytique des Réactions Chimiques dans l'Eau*. Tec & Doc - Lavoisier, France, 1989.
- [Guenais-2000] S. Guenais. *Contribution de la catalyse hétérogène à la dénitrification d'effluents radioactifs par l'acide formique (aspect mécanistiques)*. PhD thesis, Université Montpellier II sciences et techniques du Languedoc, 2000.
- [Heijden-1994] A. E. D. M. Van Der Heijden, J. P. Van Der Eerden, and G. M. Van Rosmalen. The secondary nucleation rate : A physical model. *Chemical Engineering Science*, 18 :3103–3113, 1994.
- [Herri-1999] J.M. Herri, F. Gruy, M. Cournil J.S Pic, B. Cingotti, and A. Siquin. Interest of in situ turbidimetry for the carактерization of methane hydrate crystallization :application to the study of kinetic inhibitors. *Chemical Engineering Science*, 54 :1849–1858, 1999.
- [Hofmann-2004] H. Hofmann. Particle synthesis in condensed phases. Eastern Michigan University - USA, Juin 2004. ACS PRF Summer School on Nanoparticle Materials.
- [Jacquier-2006] S. Jacquier. *Méthodes approchées pour les propriétés optiques d'agrégats de particules sphériques non absorbantes*. Thèse, Ecole des Mines, Saint-Etienne, Décembre 2006. N° d'ordre 425GP.

- [Klein] J. P. Klein, R. Boistelle, and J. Dugua. Cristallisation : Aspects théoriques. In *Techniques de l'Ingénieur*, volume J1500, pages 1–19.
- [Kohlmann-2003] F. J. Kohlmann. What is pH, and how is it measured? Technical report, Hach company Brand, 2003.
- [Kolmogorov-1941] A. N. Kolmogorov. Compte rendu de l'académie des sciences de l'urss. volume 30, page 301. 1941.
- [Kumbhojkar-2000] N. Kumbhojkar, V. V. Nikesh, and A. Kshirsagar. Photophysical properties of ZnS nanoclusters. *Journal of Applied Physics*, 88(11) :6260–6264, 2000.
- [Labview-1999] National Instruments, France. *Guide de prise en main LabVIEW*, Février 1999.
- [Lib-2003b] S. Libert, D. V. Goia, and E. Matijevic. Internally composite uniform colloidal cadmium sulfide spheres. *Langmuir*, 19 :10673–10678, 2003.
- [Libert-2003a] S. Libert, V. Gorshkov, D. Goia, E. Matijevic, and V. Privman. Model of controlled synthesis of uniform colloid particles :cadmium sulfide. *Advanced in Colloid and Interface Science*, 100-102 :169–183, 2003.
- [Liddel-2004] C. M. Liddel and C. J. Summers. Nonspherical ZnS colloid building blocks for three-dimensional photonic crystals. *Journal of Colloid and Interface Science*, 274 :103–106, 2004.
- [Matijevic-2000] E. Matijevic and R. S. Sapienszko. Formation of monodispersed metal (basic) carbonates in the presence of urea. In *Fine Particles : Synthesis, Characterization, and Mechanisms of Growth*, volume 92 of *Surfactant Science Series*, pages 386–395, New York, 2000. Tadao Sugimoto.
- [Matijevic-2000a] E. Matijevic and R. S. Sapienszko. Forced hydrolysis in homogeneous solutions. In *Fine Particles : Synthesis, Characterization, and Mechanisms of Growth*, volume 92 of *Surfactant Science Series*, pages 2–31, New York, 2000. Tadao Sugimoto.
- [Mersmann-1988] A. Mersmann and M. Kind. *Chemical Engineering*, 264(11), 1988.
- [Michel-1999] B. B-Michel. *Carctérisation granulométrique et morphologique de particules cristallines. Applications en cristallisation et en précipitaion*. Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1999.
- [Midoux-1993] N. Midoux. *Mécanique et rhéologie des fluides en génie chimique*. Tec & Doc - Lavoisier, Nancy, 3ème edition, 1993.
- [Mie-1908] Mie. *Ann. Physik.*, 25 :377, 1908.
- [Moreno-2000] A. Moreno, J. M. Oliva, M. S. Garcia, C.O. Salvador, and M. B. Garcia. Turbidity as a useful optical parameter to predict protein crystallization by dynamic light scattering. *Journal of Molecular Structure*, 519 :243–256, 2000.
- [Morvan-1970] R. G. Morvan. *Encyclopédie internationale des sciences et des techniques*, volume 2. Les presses de la cité, France, 1970. page 402.
- [Nomura-2000] T. Nomura, Y. Kousaka, M. Alonso, and M. Fukunaga. Precipitation of zinc sulfide particles from homogeneous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 223 :179–184, 2000.
- [Notice-F32] Julabo, Germany. *Operating Manual - Julabo F32-HD*.
- [Notice-RM6] Lauda, Deutschland. *Notice technique - Mode d'emploi : Cryo-thermostat RMS6*.

- [Notice-XE100] Radiometer analytical. *2-pole conductivity cells*, 2001.
- [Park-2001] J. Park, V. Privman, and E. Matijevic. Model of formation of monodispersed colloids. *J. Phys ; Chem. B*, 105 :11630–11635, 2001.
- [Pascal-1962] P. Pascal. *Nouveau traité de chimie minérale-Sulfure de zinc*, volume V. Masson et Cie, Paris, 1962.
- [Pascal-1991] P. Pascal. *Nouveau traité de chimie minérale-Acide sulfurique*, volume XIII. Masson et Cie, Paris, 1991.
- [Peczalski-2000] R. Peczkalski and M. Laurent. Transferts dans les aliments solides - Modèles physiques et mathématiques. In *Techniques de l'ingénieur*, volume F2, pages 1–18. Sciences et Techniques, Lyon, décembre 2000.
- [Peet-1974] O. M Peeters and C. J. de Ranter. Pathways in thioacetamide hydrolysis in aqueous acid : Detection by kinetic analysis. *Journal Chemical Society, Perkin II*, pages 1832–1835, 1974.
- [Pillet-1997] M. Pillet. *Les plans d'expériences par la méthode TAGUCHI*. Les éditions d'organisation, 1997.
- [Privman-1999] V. Privman, D. V. Goia, J. Park, and E. Matijevic. Mechanism of formation of monodispersed colloids by aggregation of nanosize precursors. *Journal of Colloid and Interface Science*, 213 :36–45, 1999.
- [Scholz-1998] S.M. Scholz, R. Vacassy, L. Lemaire, J. Dutta, and H. Hofmann. Nanoporous aggregates of ZnS nanocrystallites. *Applied Organometallic Chemistry*, 12 :327–335, 1998.
- [Sessieq-1998] P. Sessieq. *Etude du comportement d'un solide en suspension dans une solution concentrée au voisinage de la saturation en réacteur agité*. Thèse, Ecole des mines de Saint-Etienne, janvier 1998. N° d'ordre 176CD.
- [Sessieq-2000] P. Sessieq and F. Gruy M. Cournil. Study of ammonium chloride crystallization in a mixed vessel. *Crystal Growth*, 208 :555–568, 2000.
- [Shonel-1992] O. Shonel and J. Garside. *Precipitation, Basic principles and industrial applications*. Butterworth-Heinemann, first edition, 1992.
- [Smith-1976] R. Smith and A. Martell. *Critical Stability Constants, inorganic ligands*, volume IV. Plenum Press, New York, 1976.
- [Stokes-1959] R.H. Stokes and R.A. Robinson. *Electrolyte solutions*. Butterworths scientific publications, London, second edition, 1959.
- [Stumm-1996] W. Stumm and J. J. Morgan. *Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. Environmental Science and Technology, New York :Wiley, John Wiley and Sons edition, 1996.
- [Sugimoto-1995] T. Sugimoto, G. Dirige, and A. Muramatsu. Formation mechanism of uniform Cds particles from condensed Cd(OH)₂ suspension. *Journal of Colloid and Interface Science*, 176 :442–453, 1995.
- [Sugimoto-2000] T. Sugimoto. Reaction in homogeneous solutions of metal ions. In *Fine Particles : Synthesis, Characterization, and Mechanisms of Growth*, volume 92 of *Surfactant Science Series*, pages 190–198, New York, 2000. Tadao Sugimoto.

- [Vacassy-1998] R. Vacassy, S. M. Schloz, J. Dutta, C. J. G. Pulmmer, R. Houriet, and H. Hofmann. Synthesis of controlled spherical zinc sulfide particles by precipitation from homogeneous solutions. *J. Am. Ceram Soc.*, 81(10) :2699–2705, 1998.
- [Veeken-2003] A. H. M. Veeken, L. Akoto, L. W. H. Pol, and J. Weijma. Control of the sulfide concentration for optimal zinc removal by sulfide precipitation in a continuously stirred tank reactor. *Water Research*, 37 :3709–3717, 2003.
- [Wang-2006] L. Wang, X-T. Tao, J-X. Yang, Y. Ren, Z. Liu, and M-H. Jiang. Preparation and characterisation of the ZnS nanospheres with narrow size distribution. *Elsevier*, 28 :1080–1083, 2006.
- [Weast-1988] R. C. Weast. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC-PRESS, Florida, 68 edition, 1978-1988.
- [West-1929] C. J. West and N. E. Dorsey. *International Critical Tables of Numerical Data Physics, Chemistry and Technology*, volume VI. McGRAW-HILL Book Company, first edition, 1929.
- [Wil-1984] D. M. Wilhelmy and E. Matijevic. Preparation and properties of monodispersed spherical-colloidal particles of zinc sulfide. *Journal Chemical Society*, 80 :563–570, 1984.
- [Will-1985] R. Willams, P. N. Yocom, and F. S. Stofko. Preparation and properties of spherical zinc sulfide particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 106(2) :388–398, 1985.
- [Zhu-2005] Y. Zhu. *Etude expérimentale de la cristallisation du bicarbonate de sodium*. Thèse de doctorat, Université Libre de Bruxelles, Faculté des Sciences Appliquées/Ecole Polytechnique Service de Chimie Industrielle, 2005.